

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-080814
 (43)Date of publication of application : 28.03.1997

(51)Int.Cl. G03G 9/087
 G03G 9/08
 G03G 9/083
 G03G 9/097
 G03G 15/08

(21)Application number : 07-259576
 (22)Date of filing : 13.09.1995

(71)Applicant : CANON INC
 (72)Inventor : OKUBO NOBUYUKI
 TOMIYAMA KOICHI
 SUZUKI SHUNJI
 OGAWA YOSHIHIRO

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method by which contamination on a developer carrying body and a charge roller is decreased and an image of high quality can be realized with high developing property in any environment.

SOLUTION: The developer carrying body consists of a base body and a coating layer. The surface roughness of the base body ranges from 0.02 μ m to 1.5 μ m and the coating layer is formed by applying a coating material containing a solid lubricant, a conducting agent, or a mixture of a solid lubricant and a conducting agent, and a binder resin. The toner used contains a binder resin and a charge controlling agent. The binder resin of the toner has a high mol.wt. component and a low mol.wt. component and shows such properties that (a) the high mol.wt. component has higher glass transition temp. than the glass transition temp. of the low mol.wt. component by 5 to 15°C, 70 \times 10⁴ to 200 \times 10⁴ weight average mol.wt. (Mw), 40 \times 10⁴ to 110 \times 10⁴ peak mol.wt. (PMw), and Mw/Mn of \leq 4.5 (Mn is the number average mol.wt.) and that (b) the low mol.wt. component has 4000 to 30000Mw, 5000 to 25000PMw, and Mw/Mn of \leq 4.0.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

3352297

[Patent number]

[Date of registration]

20.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the image formation approach of having the process which develops an electrostatic latent image with this magnetic toner while forming the layer of a magnetic toner on the developer support which set the clearance and has been arranged to electrostatic latent-image support and impressing alternating current to developer support 0.02-micrometer or more range of the surface roughness to which developer support has a base and an enveloping layer at least, and is expressed with the center line average of roughness height (Ra) of this base is 1.5 micrometers or less. This base front face is covered with this enveloping layer. This enveloping layer ** solid lubricant, an electric conduction agent, Or it is formed by coating which has the mixture of a solid lubricant and an electric conduction agent, and ** binding resin. This magnetic toner contains binding resin, the magnetic substance, and an electric charge control agent at least. This binding resin has the amount component of macromolecules, and a low molecular weight constituent. The glass transition point of the amount component of (a) macromolecules It is higher than the glass transition point of a low molecular weight constituent 5-15 degrees C, and the weight average molecular weight (Mw) by the gel permeation chromatograph (GPC) of this amount component of macromolecules is 700,000-2 million. Peak molecular weight (PMw) is 400,000-1,100,000, and the value of weight-average-molecular-weight (Mw) / number average molecular weight (Mn) is 4.5 or less. Z average molecular weight (Mz) is 1 million-10 million, and MI is 0 substantially. (b) This low molecular weight constituent is the image formation approach characterized by Mw(s) being 4000-30000, PMw(s) being 5000-25000, the value of Mw/Mn being 4.0 or less, Mz(es) being 6000-50000, and MI being 100 or more.

[Claim 2] The image formation approach according to claim 1 characterized by Mw(s) being [the binding resin of this magnetic toner] 150,000-300,000, the values of Mw/Mn being 20-65, Mz(es) being 1 million-10 million, MI being 5-20, softening temperature being 145-165 degrees C, and the JIS acid numbers of this binding resin being 0.1-10.

[Claim 3] The binding resin of this magnetic toner the glass transition point of the amount component of (a) macromolecules It is higher than the glass transition point of a low molecular weight constituent 5-15 degrees C, and Mw(s) by GPC of this amount component of macromolecules are 800,000-1,700,000. PMw(s) are 400,000-1,100,000 and the value of Mw/Mn is 3.0 or less. Mz(es) are 1,500,000-10 million, MI is 0 substantially, and (b) this low molecular weight constituent is [Mw(s)] 6000-27000. PMw(s) are 6000-24000 and the value of Mw/Mn is 3.0 or less. Mz(es) are 6000-40000, MI is 100 or more, and Mw(s) of (c) this binding resin are 150,000-300,000. The image formation approach according to claim 1 or 2 characterized by the values of Mw/Mn being 20-65, Mz(es) being 1 million-10 million, MI being 5-20, softening temperature being 145-165 degrees C, and the JIS acid numbers of this binding resin being 0.1-10.

[Claim 4] The image formation approach according to claim 1 to 3 that the ratio of the JIS acid number / total acid number of the binding resin of this magnetic toner is characterized by being 0.2-0.7.

[Claim 5] The image formation approach according to claim 1 to 4 which contains a low-molecular-weight wax in this magnetic toner, has the compound which this low-molecular-weight wax can express with following general formula R-Y (R: a hydrocarbon, Y: hydroxyl group, a carboxyl group, an alkyl ether radical, an ester group, and a sulfonyl group are shown.), and is characterized by the weight average molecular weight (Mw) by GPC of R-Y being 3000 or less.

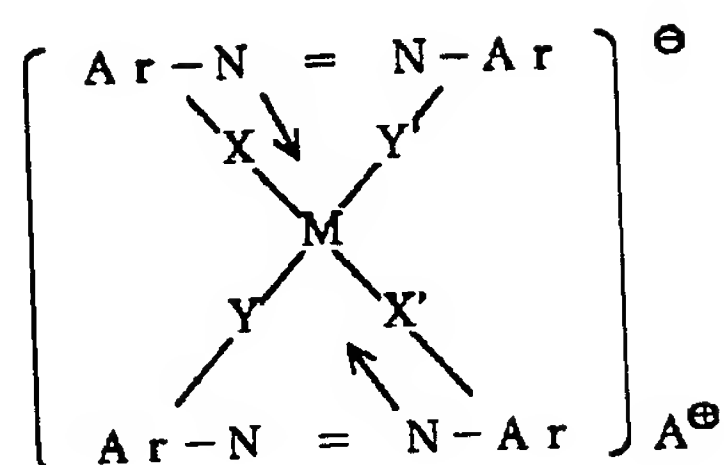
[Claim 6] This low-molecular-weight wax is $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n=20-300$).

The image formation approach according to claim 5 characterized by coming out and using the amount alcohol of macromolecules expressed as a principal component.

[Claim 7] The image formation approach according to claim 1 to 6 characterized by this electric charge control agent being what expressed with the following type [I] or [II].

[Formula 1]

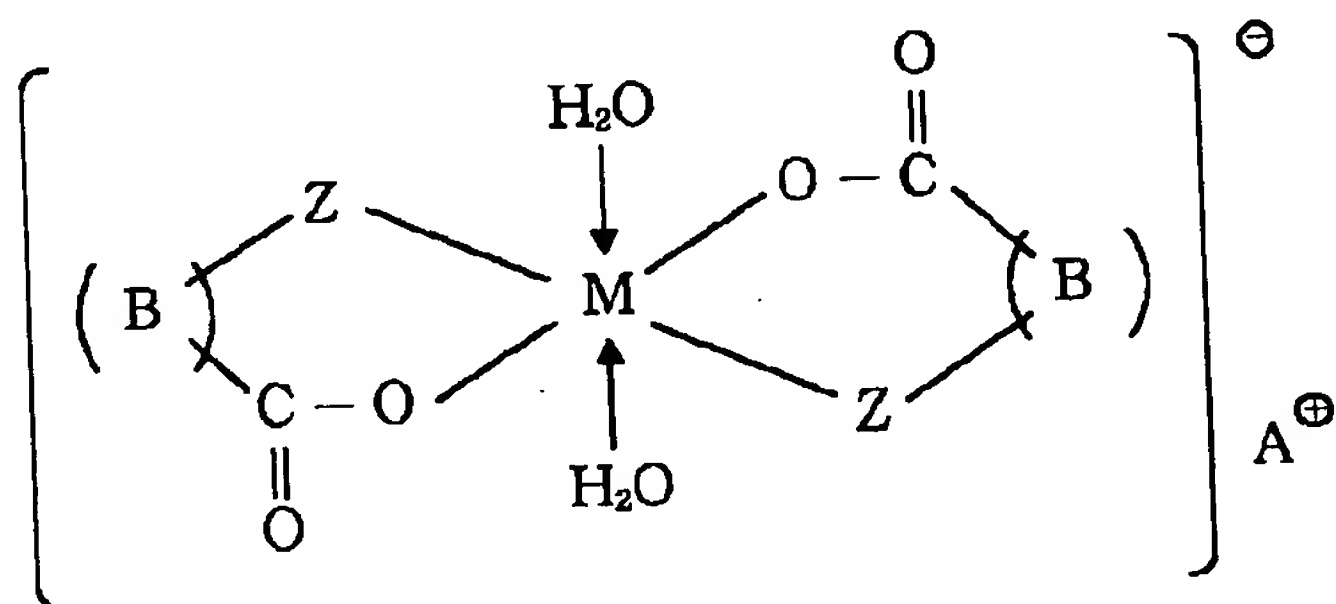
[I]



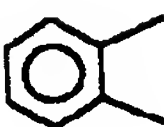
[式中、Mは配位中心金属を表わし、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti, Al等があげられる。Arはアリール基であり、フェニル基、ナフチル基等があげられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシ基、アニリド基及び炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基がある。X, X', Y, Y' は-O-, -CO-, -NH-, -NR- (Rは炭素数1～4のアルキル基)である。A[⊕]は水素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンまたは脂肪族アンモニウムイオンを示す。]



[Formula 2]

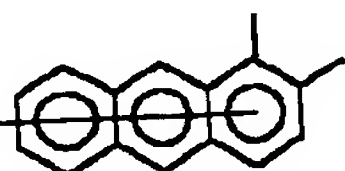
[II]



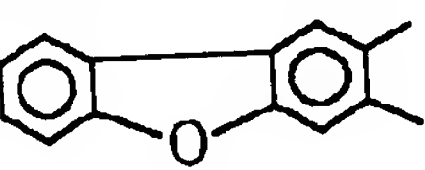
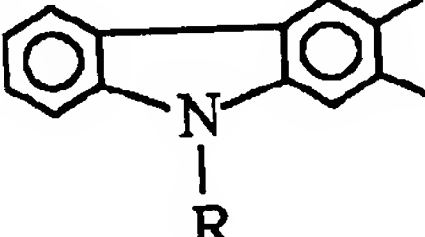
[Formula 3]

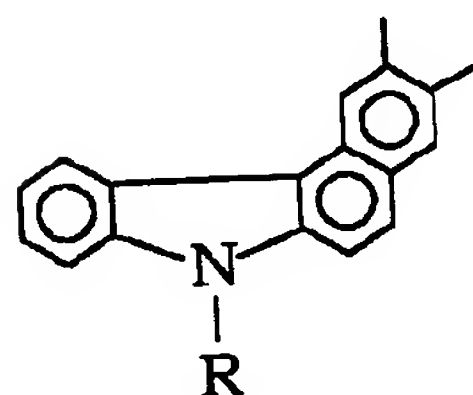
[式中、Mは配位中心金属を表わし、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti, A1等が挙げられる。Bは、 (アルキル基等の置換基を有して

いてもよい), , ,

, 


(Xは、水素原子, ハロゲン原子, ニトロ基)

及び , ,



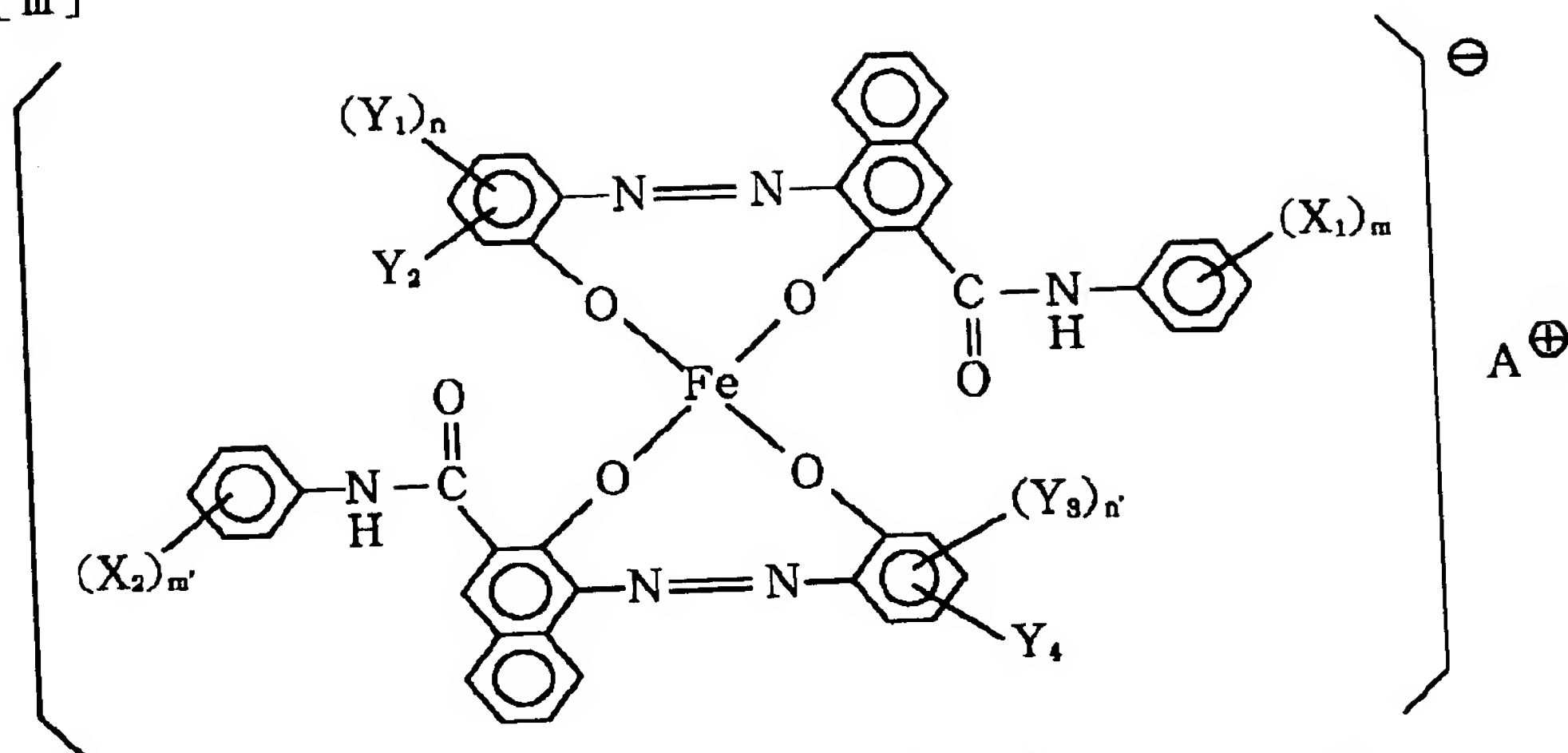
(Rは、水素原子, $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル又は

アルケニル基) を表わす。A[⊕]は水素, ナトリウムイオン, カリウムイオン, アンモニウムイオン、または脂肪族アンモニウムイオンを示す。

Zは—O—或いは——O—である。]

[Claim 8] The image formation approach according to claim 7 characterized by being the azo system iron complex by which this electric charge control agent is expressed with the following formula [III].
[Formula 4]

[III]



[式中、 X_1 , X_2 ; 水素原子, 低級アルキル基, 低級アルコキシ基,
ニトロ基, ハロゲン原子

m , m' ; 1~3 整数

Y_1 , Y_3 ; 水素原子, $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル, アルケニル, スルホン
アミド, メシル, スルホン酸, カルボキシエステル,
ヒドロキシ, $C_1 \sim C_{18}$ のアルコキシ, アセチルアミノ,
ベンゾイル, アミノ基, ハロゲン原子

n , n' ; 1~3 整数

Y_2 , Y_4 ; 水素原子, ニトロ基

(上記の X_1 と X_2 , m と m' , Y_1 と Y_3 , n と n' , Y_2 と Y_4 は同一で
も異なっても良い。)

A^{\oplus} ; アンモニウムイオン, アルカリ金属イオン, 水素イオンの
混合よりなる。]

[Claim 9] The image formation approach according to claim 1 to 8 that the magnetic substance which this magnetic toner contains is characterized by being the isotropic magnetic substance.

[Claim 10] The image formation approach according to claim 1 to 9 characterized by having a spherical particle with a number mean particle diameter of 0.3-30 micrometers in the enveloping layer of this developer support.

[Claim 11] The image formation approach according to claim 1 to 10 that surface roughness of this developer support expressed with the center line average of roughness height (Ra) is characterized by being the range of 0.2-5.0 micrometers.

[Claim 12] The image formation approach according to claim 1 to 11 characterized by this developer support rotating at 100 - 130% of rate to the peripheral speed of electrostatic latent-image support.

[Claim 13] The image formation approach according to claim 1 to 12 characterized by having the electrification process which the electrification member of the shape of opening-RA which uses a conductive rubber layer as a surface layer is contacted to the charged body-ed, and impresses an electrical potential difference to an electrification member from the exterior.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the image formation approach for developing the electrostatic latent image formed by the approach like a xerography and an electrostatic recording method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although many approaches are learned as conventionally indicated by a U.S. Pat. No. 2,297,691 specification, JP,42-23910,B, JP,43-24748,B, etc. as a xerography Generally use the photoconductivity matter and an electric latent image is formed on a photo conductor with various means. Subsequently, after developing negatives with a toner, using this latent image as a visible image and imprinting a toner image to imprint material, such as paper, if needed, a toner image is established on imprint material with heat, a pressure, etc., and a duplication is obtained. Moreover, the toner particle which remained on the photo conductor, without imprinting on imprint material is removed from on a photo conductor by the cleaning process.

[0003] In recent years, the device using a xerography began to be used for the printer for the output of a computer etc. besides the conventional copying machine.

[0004] Higher dependability is investigated severely, and if the engine performance demanded in connection with it becomes altitude more and the improvement in the engine performance of a toner cannot be attained, the more excellent machine is stopping therefore, realizing.

[0005] Moreover, as the development approach, the 1 component development approach is preferably used from a viewpoint of the miniaturization of equipment, lightweight-izing, and a maintenance free.

[0006] The jumping development methods (JP,58-32375,B etc.) which form the thin layer of a magnetic toner which sets and arranges toner support and electrostatic latent-image support, and does not contact [support] latent-image support on toner support in a certain fixed gap, and are further held by impressing alternating current electric field between toner support and latent-image support also in it are used preferably.

[0007] While solving the condensation between toner particles having made possible increase of an opportunity to which a ** squirrel reeve and a toner contact that this approach applies a magnetic toner very thinly on a sleeve, and sufficient frictional electrification, and by moving support and a magnet, and a toner for a magnetic toner relatively by magnetism, the image which was excellent by making it fully rub against a sleeve etc. is obtained.

[0008] Moreover, since the toner thin layer of toner support does not contact latent-image support, it is cheap, and even when mass production method uses an easy organic photo conductor, a life can be long and it can be adapted [life] also for improvement in the speed.

[0009] Moreover, as developer support used for the developing [dryly] method, the aluminum and nickel which are proposed by JP,57-66455,A, the metal like stainless steel, or an alloy compound is cast in the shape of a cylinder, for example, and processing so that it may be electrolysis, blasting, and a means like a file and may become predetermined surface roughness about the front face is known.

[0010] Although the above developer support is cheap, adjustment of toner electrification is difficult when using the one component system developer with which electrification grant is performed from developer support, while it is stabilized comparatively and a high quality image is obtained, and the device by the developer is made variously, the problem which the heterogeneity of electrification requires is not solved completely.

[0011] Constituting developer support from conductive coating which includes a developer support front face for a texture-ized agent with a coat or coating, and this quality of the material is proposed so that JP,61-180267,A may see.

[0012] However, in these approaches, it is not fully solved to the one component system magnetism developer.

[0013] It is because it is difficult to stabilize image quality by including the matter like the magnetic substance of comparatively low resistance in the developer, an electric charge's tending to escape, including the inorganic substance like the magnetic substance of a high degree of hardness in that electrification tends to become an ununiformity and a developer, and promoting wear of a coat.

[0014] The above phenomena are remarkable especially in the manufacture approach of making an enveloping layer forming in the coatings of the shape of a liquid or a paste so that JP,52-119651,A may see.

[0015] In the case of-like [paste], a pigment has a movable stage (set-to-touch period) in the interior of a coat, and the developer support front face originates in liquefied or it being easy to become smooth with surface tension and the compatibility of an ingredient.

[0016] In JP,60-80876,A, constituting developer support from coating which has conductivity for this developer support front face with a coat or the coating, and this quality of the material is proposed.

[0017] However, in these approaches, the stability of the image quality over durable number of sheets is not fully released. It was admitted that the image concentration to which image concentration starts or (it becomes high) falls (it falls) was not stabilized as the durability test was advanced.

[0018] It thinks for the protrusion condition of a pigment of having the conductivity in a coat layer front face as this cause to change.

[0019] Although the protrusion of a pigment has comparatively little developer support by the surface tension of an ingredient, and the compatibility of an ingredient at an initial state, if a durability test progresses, the surface of developer support will be deleted by the developer and it will be thought that it is because a new front face is formed. On the other hand, if it is made the matter which has ***** like graphite as a pigment, it will be admitted that the above-mentioned phenomenon is mitigated. This is considered because a surface state is early stabilized by the ***** of this matter.

[0020] However, when graphite is added, the following trouble occurs.

[0021] (1) Since it is a piece-like of UROKO, as for graphite, the ingredient whose particle-size average is several micrometers also usually has width of face of dozens of micrometers in the direction of the direction of a major axis (*****). the condition that saw macroscopically in the developer support front face, and the ratio of an electric conduction side (pigment side) and an insulating side (resin side) was stabilized -- also setting -- being microscopic (developer size level) -- if it sees, it is uneven, and the electrification grant capacity over the toner by developer support serves as an ununiformity. The thickness of a toner coat layer changes locally by this, and concentration changes.

[0022] (2) Graphite tends to exfoliate from a developer support front face, and the fixing phenomenon of the toner to the part which exfoliated becomes easy to happen as a durability test progresses.

[0023] The above phenomenon becomes remarkable especially in the manufacture approach which is the approach of a publication and forms a coat layer in JP,52-119651,A in the coatings of the shape of a liquid or a paste.

[0024] In these approaches, a movable stage (set-to-touch time amount) has a pigment in a paste-like coating in the interior of a coat, and a developer support front face is because [that the field of binding resin becomes easy to appear with surface tension or the compatibility of an ingredient] liquefied.

[0025] Moreover, the fixing engine performance is the most important among the engine performance required of a toner in the copy of a digital printer and a high miniature image.

[0026] Although various approaches and equipment are developed about the fixing process, the present most general approach is a sticking-by-pressure heating method with a heat roller.

[0027] The sticking-by-pressure heating method with a heat roller is established by making the front face of the heat roller which formed the front face with the ingredient which has a mold-release characteristic to a toner pass through the toner image surface of an established sheet, contacting under pressurization. It is very good, and thermal efficiency at the time of welding a toner image on an established sheet can be established quickly, and this approach has it in a high-speed electrophotography copying machine in order to contact under pressurization of the front face of a heat roller and the toner image of an established sheet. [very effective] However, by the above-mentioned approach, in order that a heat roller front face and a toner image may contact under pressurization in the state of melting, some toner images may adhere and transfer on a fixing roller front face, and it may soil the following established sheet (offset phenomenon). Making it a toner not adhere to a heat fixing roller front face is set to one of the indispensable conditions of a heat roller fixing method.

[0028] Moreover, although the anchorage device which consists of a pressurization member which an opposite pressure welding is carried out [member] to a heating object, and sticks record material on this heating object through a film is put in practical use instead of the heat roller and it is in thermal efficiency and advantageous recently, since a toner front face fuses, it is more necessary further to become easy to produce an offset phenomenon and to prevent this.

[0029] On the other hand, line of electric force focuses on the boundary of the exposure section and a non-exposed area, and the surface potential of a photo conductor goes up by the latent-image part of a miniature image seemingly. Since a latent image is constituted by the binary basic pixel of ON-OFF in a digital printer, concentration of the line of electric force in the boundary section of the exposure section and a non-exposed area is large, and there are especially more amounts of toners per [which is developed by the Rhine latent image constituted by the basic pixel in the development process] unit area than the amount of toners on the usual analog image. Therefore, in fixing of such an image, the present condition is that the good toner of fixable and offset-proof nature is demanded more than former.

[0030] Moreover, the usage as a printer is 3 to 5 times the amount of copies of the copying machine of this level, and the high endurance of development and high image stability are also demanded of coincidence.

[0031] Thus, the engine performance required of a printer has altitude more, and amelioration of fixable [by the toner], high-definition stability, etc. is becoming indispensable in recent years.

[0032] Until now, amelioration of the toner engine performance is benefited for many examination.

[0033] For example, in order not to make a toner adhere to a fixing roller front face, while forming a roller front face with the ingredient which was excellent in the mold-release characteristic to toners, such as fluororesin, supplying liquids for offset prevention, such as silicone oil, to the front face further, and covering a roller front face with the thin film of a liquid is performed. Since a high precision is required in order to obtain a result with sufficient stability, while the device of a reproducing unit becomes complicated, since this approach needs the equipment for generating an odor in that offset of a toner is prevented by heating the liquid for offset prevention although it is very effective, and supplying the liquid for offset prevention, there is a fault that a reproducing unit will become expensive.

[0034] Although the toner which has effectiveness in preventing the toner adhesion by the offset to a heating roller using low-molecular-weight polyalkylene, or the heating roller fixing approach is indicated by JP,58-58664,B and JP,57-52574,B By this approach, the dirt of a fixing assembly lower roller (following pressurization roller) cannot be prevented as a result of examination of this invention persons. Moreover, a heating roller fixing assembly has the diameter of 40cm or less, and/or a slow line speed of a heating roller fixing assembly in a minor diameter, and when it is less than 150 mm/sec, effectiveness is small, and ** needs supply of a RIOFU set prevention liquid.

[0035] Moreover, the technique which contains waxes in a toner at JP,52-3304,A, JP,52-3305,A, JP,57-52574,A, JP,61-138259,A, JP,56-87051,A, JP,63-188158,A, JP,63-113558,A, etc. is indicated.

[0036] However, although offset-proof nature is improved with these waxes, homogeneity distributes and it is [these waxes] hard, and the wax which separated or was unevenly distributed tends to have a bad influence on development nature etc. after use repeatedly, and there is still room of amelioration in a toner.

[0037] Moreover, the approach of giving fixable [good] and offset-proof nature to JP,56-16144,A, JP,2-235069,A, JP,63-127254,A, JP,3-26831,A, JP,62-9356,A, JP,3-72505,A, etc. by using for molecular weight distribution what has two peaks as binder resin of a toner is proposed.

[0038] However, although the improvement of fixable [only by only merely using for a molecular weight distribution the binder resin which has two peaks / a certain amount of], and offset-proof nature is found, heterogeneity is produced for the binder component in a toner, and it is easy to produce the maldistribution of a specific component, isolation, etc., and also becomes causes, such as welding to image dirt, such as fogging, a sensitization member, etc., and filming, by this.

[0039] Moreover, although the means which used the corona discharge called the so-called corotron and scorotron in the electrification process was used, since a lot of ozone was generated when generating corona discharge, especially a negative corona, the need of providing the filter for ozone capture was in electrophotography equipment, and there was a trouble of enlargement or the running cost of equipment rising. As a technique for solving such a trouble, by contacting electrification members, such as a roller or a blade, on a photo conductor front face, as much as possible, the ***** approach is developed by forming the discharge which forms narrow space near [the] the contact part, and can be interpreted with the so-called principle of passion, for example, even ** has become it

with the well-known technique about ** RIOZON generating by JP,57-178257,A, JP,56-104351,A, JP,58-40566,A, JP,58-139156,A, and JP,58-150975,A.

[0040] However, since the electrification member touched electrostatic latent-image support directly, the toner constituent which remained slightly, without the ability cleaning at a cleaning process will be touched directly, the electrification member itself tended to produce failures, such as contamination and degradation, it had become, and such a failure was remarkable in the toner like the above-mentioned which meant fixing at low temperature and was built.

[0041] Thus, engine-performance amelioration of a toner is still inadequate, and it has the point that many should be improved.

[0042]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention improves the fault of this conventional technique sharply, realizes an image high-definition in the long run under what kind of environment, and is to offer the image formation approach which shows high development nature.

[0043] Furthermore, the purpose of this invention is to offer the image formation approach with little developer support contamination.

[0044] Furthermore, the purpose of this invention is to offer the image formation approach with little electrification roller contamination.

[0045] Furthermore, the purpose of this invention is to offer the image formation approach of improving fixable and offset-proof nature and realizing a high-definition image.

[0046]

[Means for Solving the Problem and its Function] this invention persons solved the various above-mentioned troubles, and resulted in the invention following in the process studied wholeheartedly that the image formation approach which suits the purpose of above-mentioned this invention should be developed.

[0047] Namely, this invention forming the layer of a magnetic toner on the developer support which set the clearance and has been arranged to electrostatic latent-image support, and impressing alternating current to developer support In the image formation approach of having the process which develops an electrostatic latent image with this magnetic toner 0.02-micrometer or more range of the surface roughness to which developer support has a base and an enveloping layer at least, and is expressed with the center line average of roughness height (Ra) of this base is 1.5 micrometers or less. This base front face is covered with this enveloping layer. This enveloping layer ** solid lubricant, an electric conduction agent, Or it is formed by coating which has the mixture of a solid lubricant and an electric conduction agent, and ** binding resin. This magnetic toner contains binding resin, the magnetic substance, and an electric charge control agent at least. This binding resin has the amount component of macromolecules, and a low molecular weight constituent. The glass transition point of the amount component of (a) macromolecules It is higher than the glass transition point of a low molecular weight constituent 5-15 degrees C, and the weight average molecular weight (Mw) by the gel permeation chromatograph (GPC) of this amount component of macromolecules is 700,000-2 million. Peak molecular weight (PMw) is 400,000-1,100,000, and the value of weight-average-molecular-weight (Mw) / number average molecular weight (Mn) is 4.5 or less. Z average molecular weight (Mz) is 1 million-10 million, and MI is 0 substantially. (b) PMw(s) are 5000-25000, the value of Mw/Mn is 4.0 or less, Mw(s) are 4000-30000 and this low molecular weight constituent is related [Mz(es) are 6000-50000 and] with the image formation approach characterized by MI being 100 or more.

[0048] If a common toner is used, also in the long-term durability test under the high-humidity/temperature (32.5-degree-C / 90%RH extent) environment where the amount of electrifications of a toner tends to fall off, by [like the above] using the toner of a configuration, the electrification grant force will be stabilized by this invention and it will serve as a value of the request with the uniform amount of electrifications of a toner.

[0049] Moreover, it prevents that this invention pollutes the developer support which contains the mixture of a solid lubricant, an electric conduction agent or a solid lubricant, and an electric conduction agent, and binding resin in the enveloping layer of developer support by the thing like the above for which the toner of a configuration is used.

[0050] Moreover, this invention prevents contamination of the electrification member like an electrification roller.

[0051] That is, raising fixable and offset-proof nature by [like ****] using the toner of a configuration, it prevents developer support and electrification roller contamination, and this invention improves the electrification grant nature of TONAHE, and toner conveyance nature.

[0052] The image formation approach which this invention person etc. requires for this invention considers the reason for demonstrating the effectiveness of this invention as follows.

[0053] By making binding resin from the amount component of macromolecules, and a low molecular weight constituent, it becomes possible to adjust each to altitude. Namely, by adjusting the glass transition point temperature of both components as mentioned above By being able to design separately the part which acquires fixable, toner shelf life, offset-proof nature, development nature, and the part that contributes to prevention of developer support and electrification roller contamination, and specifying the rate of the JIS acid number and the total acid number further The ring closure site was controlled by anhydrous-ization of the acid radical in binding resin, and it became possible to attain environmental stabilization of toner electrification nature.

[0054] Moreover, also in molecular weight distribution, attaining fixable and offset-proof nature which suit this invention by adjusting the amount of macromolecules / low molecular weight constituent to altitude, developer support and electrification roller contamination are prevented, and it becomes possible to attain stable electrification. That is, by making the amount component of macromolecules sufficiently big, stable electrification nature is attained, advanced offset-proof nature is shown, and developer support and electrification roller contamination are prevented. Furthermore, it became possible to acquire fixable [outstanding] by making a low molecular weight constituent small in the range which does not have a bad influence on development nature.

[0055] This demonstrates effectiveness remarkably, when developer support which has the mixture and binding resin of a solid lubricant, an electric conduction agent or a solid lubricant, and an electric conduction agent in the enveloping layer like this invention is used. Since the binding resin of this developer support front face and the binding resin of a toner have compatibility, a toner will tend to cause a welding phenomenon to a developer support front face, and an enveloping layer may be deleted. For this reason, precise control of the molecular weight, the glass transition point, etc. of the binding resin of a toner is needed.

[0056] In being molecular weight smaller than the range of the toner binding resin of this invention, contamination by the welding of the toner to the enveloping layer of a developer support front face occurs. Moreover, in the case where it is big molecular weight, developer support will be deleted too much and a poor image is generated.

[0057] Thus, by [like the above] using the toner of a configuration, it became possible to show this developer support and good matching and to obtain the outstanding endurance and the outstanding quality image over a long period of time.

[0058]

[Embodiment of the Invention] The developer support used by this invention has a base like the cylinder aluminum 0.02-micrometer

or more range of whose surface roughness expressed with the center line average of roughness height (Ra) is 1.5 micrometers or less, and the enveloping layer which covers this base front face. This enveloping layer contains the mixture and binding resin of a solid lubricant, an electric conduction agent or a solid lubricant, and an electric conduction agent at least.

[0059] the case where the surface roughness of this base exceeds 1.5 micrometers by Ra -- surface roughness -- carrying out -- distortion by the base itself occurs and good development nature is not obtained.

[0060] As a solid lubricant used for this invention, graphite is desirable.

[0061] Moreover, the electric conduction agent used for this invention has desirable carbon black.

[0062] Moreover, it is desirable to contain the spherical matter which has the number mean particle diameter of 0.3-30 micrometers in the enveloping layer of the developer support used by this invention.

[0063] Even when it adds in order to prevent that ***** of graphite becomes smooth, and the coat layer of developer support has been especially worn out, this spherical particle is added in order to hold uniform surface roughness. Only a projection and its part happen [from a coat / an unjust phenomenon / tend] in the case where the effectiveness of surface rough ** does not have the number mean particle diameter of a spherical particle at less than 0.3 micrometers, and number mean particle diameter exceeds 30 micrometers and are not desirable. It is that the ratios of the major axis/minor axis of a particle are 1.0-1.5 (preferably 1.0-1.2) in this invention as it is spherical. Especially, a real ball-like particle is desirable.

[0064] Although the reason for current is not clear, the positive triboelectric charging matter of the electrification polarity of a spherical particle is desirable in respect of image concentration. Although the resin compound; alumina like phenol resin, methyl methacrylate system resin (PMMA), a styrene-butadiene system copolymer, and nitrogen-containing resin and the metallic oxide like a zinc oxide are mentioned as matter in which forward electrification is shown, especially methyl methacrylate system resin (PMMA) is desirable.

[0065] Positive triboelectric charging is measured by the usual electrification measuring method. For example, a spherical particle and the metal powder like iron powder are mixed, and it is judged by measuring the amount of frictional electrifications of a spherical particle by the blowing off method.

[0066] As binding resin used for the enveloping layer on the developer support of this invention, phenol resin, an epoxy resin, and the resin like polycarbonate resin are mentioned. The resin which generally gives frictional electrification to straight polarity to a toner can use it preferably as binding resin.

[0067] Among these, thermosetting resin is more desirable than a manufacture side and the field of endurance. Phenol resin is most preferably used from the electrification stability of a toner. There is denaturation phenol resin which combined the pure phenol resin generated from a phenol and formaldehyde, and rosin ester and pure phenol system resin among the phenol resin, and all can be used. Since phenol resin forms the structure of cross linkage of dense three dimensions and it can form a very hard paint film by the heat-curing reaction compared with other thermosetting resin (polyurethane, polyamide, etc.), it is used preferably.

[0068] As a base of developer support used for this invention, a metal and an alloy compound can be used preferably. Furthermore, the ingredient of a nonmetal can also be used.

[0069] However, constitutionally, since [of this invention] developer support (development sleeve) is used as an electrode, to use a non-metallic substance, for example, a plastics cast, it is necessary to make it the configuration which can be energized. For example, it is that the resin which makes a metal stick to a developer support front face by vacuum evaporation and which has conductivity constitutes etc.

[0070] As graphite used for this invention, artificial either a natural product or an article is usable.

[0071] As stated also in advance, a configuration is a piece-like of UROKO, and the particle size of graphite cannot generally be specified. Although it is difficult to show the range of the particle size of graphite when a configuration changes in case the churning means like a sand mill distributes so that it may mention later, in this invention, it is desirable that it is 100 micrometers or less as width of face of the direction of a major axis of graphite (the ***** direction).

[0072] As a measuring method, the method of observing a sample under a direct microscope is most desirable approach. There is a method of measuring with the usual particle-size-distribution meters (an electric resistance type, a sedimentation type, a centrifugal type, laser dispersion type, etc.), and calculating maximum as a simple approach.

[0073] As a degree of graphitization of graphite, it is desirable that it is 60% or more. It is the property that a degree of graphitization influences the ease of carrying out of ****, and is because it is the property considered to influence the difference of the initial state in a coat property, and a durable condition.

[0074] As a measuring method of degree of crystallinity, although there are various approaches, evaluation by the X diffraction is common, and repeatability is good.

[0075] As carbon black used for this invention, both a furnace mold and a channel mold are usable. Among these, in consideration of a coat property, the matter of low resistance is desirable, and the carbon black of 0.5 or less ohm-cm has the especially desirable resistance under 120kg/cm² pressurization.

[0076] As for the addition W of carbon black, it is desirable to satisfy formula $W = \{ 100 - (\text{carbon black oil absorption}) \} \times 100$ xa to the binding resin 100 weight section. However, carbon black oil absorption is the oil absorption [cc / 100g] (ASTM No.D-2414-79) of the dibutyl phthalate to 100g of samples, and a multiplier a shows 0.3-3. It is also possible to use together some kinds of carbon black, and the oil absorption in that case surveys and asks for mixture.

[0077] If a multiplier a is not accepted for the addition effectiveness of carbon black less than by 0.3 but a multiplier a exceeds 3, a coat degree of hardness falls and is not desirable. The addition of carbon black has the more desirable addition with which a multiplier a is satisfied of 0.5-2.

[0078] Subsequently, the manufacture approach of the developer support of this invention is described.

[0079] the coating used for this invention -- binding resin -- the raw material of the coating is added so that it may become 5 - 50wt% to a methanol and the alcoholic solvent like propyl alcohol as solid content to a meltable solvent, for example, phenol resin, a sand mill, a ball mill, and the agitator like attritor distribute a pigment, and a coating undiluted solution is obtained. It prepares to the solid content which adds a solvent to this coating undiluted solution, and balances the manufacture approach, and considers as coating liquid. After it applies this coating liquid on a developer support base and it carries out the set to touch, a coat layer is stiffened by heating or exposure, and developer support is generated. As the coating approach, a spray method, a dipping method, the roller coat method, the bar coat method, and electrostatic spray painting are used.

[0080] Subsequently, the percentage of each component used for this invention is explained. The following is the especially desirable range.

[0081] The weight ratio of/(binding resin) in this invention (graphite) gives a result with the especially desirable range of 2 / 1 - 1/3. When larger than 2/1, the fall of coat reinforcement is accepted and possibility that the inaccurate coat of the developer under the effect of binding resin will be generated is based on a high thing less than by 1/3.

[0082] The addition of the spherical particle in this invention gives a desirable result especially in 1 - 20wt% on the basis of the weight of binding resin. In the case where the addition effectiveness of a spherical particle is small and it exceeds 20% at less than 1%, a bad influence may be carried out to a development property.

[0083] In this invention, the following qualities of an additive may be further added on a coat. The conductive matter may be added in order to adjust resistance of a coat. As conductive matter, the metallic oxide like the electric conduction carbon; iron like acetylene black and oil black, lead, and the metal-powder; tin-oxide antimony oxide like tin is mentioned. The ratio of the quality of an additive / binding resin can use the addition in 12 / 1 - 1/3.

[0084] In order to stabilize electrification of a toner more, the electrification control agent used for a toner may be added on a coat. For example, Nigrosine, quarternary ammonium salt, a boric-acid compound, and a phosphoric-acid compound are mentioned. The developer support front face stabilized by adding a spherical particle with a particle size [in this invention] of 0.3-30 micrometers in the case of which can be held.

[0085] The roughness of the developer support front face in this invention is the center line average of roughness height (Ra), and it is desirable that it is 0.2-5.0 micrometers. It is not desirable that support capacity declines [roughness] by less than 0.2 micrometers, and development concentration falls etc. Moreover, in the case where it exceeds 5.0 micrometers, a developer coat layer becomes thick, and scattering and inaccurate development are not conspicuous and desirable.

[0086] In this invention, the center line average of roughness height (Ra) is measured using a surface roughness measuring instrument (surfboard coder SE-30H, Kosaka Laboratory, Ltd.) based on JIS surface roughness (B0601). Specifically, the center line average of roughness height (Ra) says what expressed with the micrometer (micrometer) the value calculated by the following formula, when the direction of the X-axis and longitudinal magnification is expressed with a Y-axis and it expresses a granularity curve with $y=f(x)$ for the center line of this sampling part by sampling a measurement die-length t 2.5mm part in the direction of that center line from a granularity curve.

[0087]

[Equation 1]

$$Ra = \frac{1}{t} \int_0^t |f(x)| dx$$

[0088] In order to promote mold release of a developer from a developer support front face, the low matter of surface energy may be added. For example, a fluorine compound, boron nitride, graphite, etc. are mentioned.

[0089] In this invention, it is desirable that developer support rotates at 100 - 130% of rate to the peripheral speed of electrostatic latent-image support.

[0090] Amount of toners sufficient at less than 100% of rate for developer support to be later than the rate of electrostatic latent-image support, and develop negatives cannot be supplied. Moreover, to the case of the rate exceeding 130%, the stress beyond the need will start a toner by developer support, and degradation of a toner will be remarkably brought forward, and it becomes easy to produce failures, such as contamination and table *****, also to the developer support itself, and fault is produced in an image.

[0091] As electrification equipment preferably used in this invention, the electrification member of the shape of a roller which has a conductive rubber layer is contacted to the charged body-ed, and it has the electrification process which impresses an electrical potential difference to an electrification member from the exterior.

[0092] A contact electrification process applicable to the image formation approach of this invention is explained concretely.

[0093] Drawing 1 is the outline block diagram showing one example of the contact electrification equipment which performs the contact electrification process concerning this invention. Among drawing, one is a photo conductor drum which is the charged body-ed, comes to form in the peripheral face of drum base 1a made from aluminum organic photo conductor (OPC) 1b which is a photo conductor layer, and rotates at the rate of predetermined in the direction of an arrow head. In this example, the photo conductor drum 1 is outer-diameter 24mmphi. 2 was an electrification roller which is the electrification member contacted to the photo conductor drum 1 with the predetermined pressure, prepared conductive rubber layer 2b in metal rodding 2a, and prepared further surface layer 2c which is a coat made from mold release in the peripheral surface. In this example, the outer diameter of the electrification roller 2 is 12mmphi, and the degree of hardness of the electrification roller 2 was made into 54.5 degrees (ASKER-C). E supplies an electrical potential difference predetermined in the power supply section which impresses an electrical potential difference to this electrification roller 2 to rodding 2a of the electrification roller 2. Although E shows direct current voltage in drawing 1, what superimposed alternating voltage on direct current voltage may be used.

[0094] as a resin ingredient used for the conductive rubber layer in this invention, thermoplastic elastomer, such as thermosetting elastomers, such as synthetic rubber, such as polyether polyurethane and EPDM-EPT-EPM-NBR-BR-CR, and natural rubber, and a vinyl chloride and vinyl acetate polyester, and PVA, etc. is independent, for example -- or it is combined and used.

[0095] Next, the developer concerning this invention is explained.

[0096] In this invention, the molecular weight distribution of resin and a wax are measured by GPC (gel permeation chromatography) the following condition, respectively.

[0097] <GPC Measuring condition of resin> Equipment : GPC-150C (Waters make)

Column: 7 ream temperature of KF 801-7 (product made from SHODEX) : 40-degree-C solvent : THF (tetrahydrofuran)

The rate of flow : 1.0ml/min

Sample : it is 0.1ml impregnation [0098] about the sample of 0.05 - 0.6 % of the weight of concentration. <GPC Measuring condition of a wax> Equipment : GPC-150C (Waters make)

Column: 2 ream temperature of GMH-HT (TOSOH CORP. make) : 135-degree-C solvent : o-dichlorobenzene (0.1% ionol addition)

The rate of flow : 1.0ml/min

Sample : it is 0.4ml impregnation [0099] about the sample of 0.15 % of the weight of concentration. It measures the above condition and the molecular weight calibration curve created by the mono dispersion poly sterene standard sample in molecular weight calculation of a sample is used. Furthermore, the molecular weight of a wax is computed by converting by the conversion formula drawn from a Mark-Houwink viscosity formula.

[0100] In this invention, the glass transition point Tg of resin was measured on condition that the following using a differential-thermal-analysis measuring device (DSC measuring device) and DSC-7 (PerkinElmer, Inc. make).

[0101]

Sample : It is 10mg preferably 5-20mg. Temperature curve: Temperature up I (20 degrees C -> 180 degrees C, programming-rate 10degree C/min.)

Temperature fall I (180 degrees C -> 10 degrees C, temperature fall rate 10degree C/min.)

Temperature up II (10 degrees C -> degrees C [180], programming-rate 10degree C/min.)

Let Tg measured by the temperature up II be measured value.

Measuring method : a sample is paid into an aluminum pan and it is an empty aluminum pan as a reference. It uses. Midpoint of the base line after coming out before an endoergic peak comes out The intersection of a line and a differential heat curve was made into the glass transition point Tg.

[0102] Measurement of the JIS acid number of this invention is JIS. It measures according to K0670.

[0103] Weighing capacity of the samples 2-10g is carried out to a 200-300ml Erlenmeyer flask, and, in addition, resin is dissolved about 50ml of mixed solvents of ethanol:toluene = 1:2. As long as it seems that solubility is bad, a small amount of acetone may be added. It titrates using a phenolphthalein indicator with N / 10 caustic-potash ethanol solution by which standardization was carried out beforehand, and the JIS acid number is calculated in the following formula from the consumption of alcoholic-potash liquid.

[0104] JIS acid number = KOH(ml number) x N x 56.1 / sample weight (however, N N/10 factor of KOH)

[0105] Measurement of the total acid number of this invention was performed as follows.

[0106] Weighing capacity of the sample 2g is carried out to a 200ml Erlenmeyer flask, pyridine 60ml and 4-dimethylaminopyridine 20mg are added, the churning dissolution is carried out, 5ml of ion exchange water is added, and heating reflux is carried out with an oil bath (100 degrees C) for 1 hour. It titrates after cooling using a phenolphthalein indicator with N / 10 caustic-potash THF solution to a room temperature, and the total acid number is calculated in the following formula from the consumption of THF potash liquid.

[0107]

Total acid number = KOH(ml number) x N x 5.61 / sample weight (however, N N/10 factor of KOH)

[0108] The softening temperature of this invention is measured with a ring and ball method (JIS K2406).

[0109] It inserts in by whether a test piece is dissolved and slushed into the ring with a bore [of 15.9mm], and a depth of 6.4mm made from brass, it pierces, or it casts, a shot with a diameter [of 9.53mm] and a weight of 3.5**0.5g is carried on the core, this is put in into a solution, and solution temperature is raised by part for 5-degree-C/. A shot descends and makes softening temperature temperature when this comes to contact the plate front face under 25.4mm from a ring lower limit as a test piece becomes soft.

[0110] The melt index (MI) of this invention is JIS. It measures by the manual cutting-off method which carried out the following Measuring condition using the equipment of K7210 publication. Measured value is converted into a value for 10 minutes at this time.

[0111]

Measurement temperature : 125 degrees C Load : At the time of the amount component of macromolecules, and binding resin -- 10kg At the time of a low molecular weight constituent -- 2160g Sample fill: 5-10g [0112] The resin constituent concerning this invention consists of an amount component of macromolecules, and a low molecular weight constituent.

[0113] the molecular weight distribution by which this amount component of macromolecules is measured by GPC -- setting -- Mw -- 700,000-2 million -- desirable -- 800,000-1,700,000, and PMw -- 400,000-1,100,000, and Mz -- 1 million-10 million -- it is 1,500,000-10 million preferably. Since offset-proof engine performance sufficient in low molecular weight is not obtained and viscosity sufficient at the time of kneading is not obtained from this range, it becomes a maldistribution, and electrification nature serves as an ununiformity and fogging-comes to be easy. Although especially Mz expresses the flare by the side of the macromolecule of molecular weight, if Mz is smaller than this range, evil will be produced to elevated-temperature-proof offset nature. Moreover, the thing of the amount of macromolecules is difficult to manufacture, and it becomes the fixing inhibitor from this range. Mw/Mn is 3.0 or less preferably 4.5 or less. If 4.5 is exceeded, a molecular weight distribution becomes broadcloth, the component which brings about aggravation will be included to an ultrahigh-molecular-weight component which checks fixing, or the offset-proof engine performance, and sufficient engine performance will not be obtained to fixing and the offset-proof engine performance. Moreover, as for MI, it is desirable that it is 0 substantially. If MI becomes more than this range, viscosity sufficient at the time of kneading will not be obtained, but distributing [of a toner constituent] will become inadequate.

[0114] the molecular weight distribution by which this low molecular weight constituent is measured by GPC -- setting -- Mw -- 4000-30000 -- desirable -- 6000-27000, and PMw -- 5000-25000 -- desirable -- 6000-24000, and Mz -- 6000-50000 -- it is 6000-40000 preferably. From this range, with low molecular weight, it becomes difficult to obtain the stable electrification engine performance, and deterioration of image quality is caused. Moreover, in the amount of macromolecules, it will prevent fixable from this range remarkably. Moreover, Mw/Mn is 3.0 or less preferably 4.0 or less. In exceeding 4.0, a molecular weight distribution serves as broadcloth, melting of the toner at the time of fixing becomes slow by the component with large molecular weight, and it becomes difficult to attain quick melting. Moreover, as for MI, it is desirable that it is 100 or more. If MI is under this range, it will become easy to separate quantity/low molecular weight constituent at the time of the blend with the amount component of giant molecules.

[0115] In the molecular weight distribution measured by GPC, Mw(s) are 150,000-300,000 and, as for the binding resin with these amount components of macromolecules and low molecular weight constituents, it is desirable that Mz(es) are 1 million-10 million. If molecular weight is below this range, it will become difficult it to become difficult for mixing sufficient at the time of kneading not to be attained, but to attain distribution of a toner constituent to altitude, and to obtain the stable electrification engine performance. Moreover, a binder manufacture top is not only also difficult for what has larger molecular weight than this range, but a grindability gets worse remarkably on toner manufacture. Moreover, it is desirable that Mw/Mn is 20-65. If it is less than 20, and it will become difficult to fixing and the offset-proof engine performance to secure sufficient temperature field and 65 will be exceeded, molecular weight will serve as broadcloth and it will become difficult including a fixing inhibition component to obtain sufficient fixing engine performance. Furthermore, it is desirable that MI is 5-20. If it becomes difficult to attain quick fixing and 20 is exceeded, it cannot be satisfied with altitude of fixable and offset-proof nature at less than five. Moreover, it is desirable that softening temperature temperature is 145 degrees C - 165 degrees C. By being within the limits of this, it is because the electrification engine performance which viscosity sufficient at the time of kneading was obtained, and distribution of a toner constituent became good, consequently was stabilized can be obtained.

[0116] The difference of the glass transition point Tg of this amount of macromolecules and this low molecular weight of the resin constituent concerning this invention is 5-15 degrees C. It is desirable that Tg of the amount component of macromolecules is higher than Tg of a low molecular weight constituent 5-15 degrees C especially. Tg low [if the difference of Tg is less than 5 degrees C] in order to attain fixable to altitude -- not changing -- not obtaining -- an environment -- it is difficult to attain fixable [advanced], maintaining a stable electrification property. If larger than 15 degrees C, it cannot be satisfied with coincidence of the shelf life of a toner, and fixable. Especially, Tg of the amount component of macromolecules can make a binding resinous principle strong according to a high thing, stable electrification nature can be obtained, and a high-definition image without fogging can be offered.

[0117] Furthermore, the resin constituent concerning this invention contains the component which has an acid radical like a carboxyl group so that the JIS acid number may be set to 0.1-10. It is still more desirable at this time that the ratios of the JIS acid number and the total acid number obtained by hydrolyzing resin are 0.2-0.7. Less than by 0.2, many acid-anhydride radicals exist, electrification grant capacity overcomes charge emission, it becomes easy to carry out the charge up, and evils, such as fogging, are brought about

under a low-humidity/temperature environment. Moreover, in the case where 0.7 is exceeded, in order that a carboxyl group cannot work to charge emission with electrification grant capacity, and can have only weak electrification nature but a carboxyl group may work as a hydrophilic radical further, it becomes easy to be influenced of the moisture in air, and evil is produced in the electrification capacity under highly humid.

[0118] As a class of binding resin used for this invention For example, styrene, such as polystyrene, Poly p-chloro styrene, and polyvinyl toluene, and the single polymer of the substitution product; A styrene-p-KURORU styrene copolymer, A styrene-vinyltoluene copolymer, a styrene-vinyl naphthalene copolymer, A styrene-acrylic ester copolymer, a styrene-methacrylic ester copolymer, A styrene-alpha-Krol methyl-methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene-vinyl methyl ether copolymer, a styrene-vinyl ethyl ether copolymer, A styrene-vinyl methyl ketone copolymer, a styrene-butadiene copolymer, Styrene system copolymers, such as a styrene-isoprene copolymer and a styrene-acrylonitrile-indene copolymer; A polyvinyl chloride, Phenol resin, natural denaturation phenol resin, natural resin denaturation maleic resin, Acrylic resin, methacrylic resin, Pori acetic-acid vinyl, silicone resin, polyester resin, polyurethane, polyamide resin, furan resin, an epoxy resin, xylene resin, a polyvinyl butyral, terpene resin, cumarone indene resin, petroleum system resin, etc. can be used. Moreover, the styrene resin over which the bridge was constructed is also desirable binding resin.

[0119] As a comonomer to the styrene monomer of a styrene system copolymer For example, an acrylic acid, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, Acrylic-acid dodecyl, acrylic-acid octyl, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic-acid phenyl, a methacrylic acid, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, The monocarboxylic acid which has double bonds, such as methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid octyl, acrylonitrile, a methacrylonitrile, and acrylamide, or its substitution product; for example The dicarboxylic acid which has double bonds [like], such as a maleic acid, maleic-acid butyl, maleic-acid methyl, and maleic-acid dimethyl, and its substitution product; for example Ethylene system olefins, such as vinyl ester, for example, ethylene, such as a vinyl chloride, vinyl acetate, and benzoic-acid vinyl, a propylene, and a butylene; for example vinyl monomers, such as vinyl ether [, such as vinyl ketones / , such as a vinyl methyl ketone and a vinyl hexyl ketone, / , for example vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, and the vinyl isobutyl ether,], are independent -- or it is combined and used. Carboxylate which the compound which mainly has the double bond in which two or more polymerizations are possible as a cross linking agent here is used, for example, has two double bonds, such as aromatic series divinyl compound [, such as a divinylbenzene and divinyl naphthalene,], for example, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, and 1,3-butanediol dimethacrylate; compound; which has divinyl compounds, such as a divinyl aniline, the divinyl ether, a divinyl sulfide, and a divinyl sulfone,, and three or more vinyl groups can use it as independent or mixture.

[0120] As the synthetic approach of the amount component of macromolecules of the resin constituent concerning this invention, an emulsion-polymerization method and a suspension-polymerization method are mentioned.

[0121] Among these, an emulsion-polymerization method is an approach of making water distributing an almost insoluble monomer (monomer) in the aqueous phase as a small particle with an emulsifier, and performing a polymerization using a water-soluble polymerization initiator. By this approach, accommodation of heat of reaction is easy, since the phase (oil phase which consists of a polymer and a monomer) and aqueous phase to which a polymerization is performed are another, a termination reaction rate is small, consequently a rate of polymerization is large, and a high-polymer thing is obtained. Furthermore, since a polymerization process's being comparatively easy and a polymerization product are particles, in manufacture of a toner, there is an advantageous point as a manufacturing method of the binder resin for toners from the reasons nil why mixing with a coloring agent and the additive of an electric charge control agent and others is easy etc.

[0122] However, actuation of a salting-out etc. is required for a generation polymer to tend to become impure for the added emulsifier, and take out a polymer, and a suspension polymerization is convenient in order to avoid this inconvenience.

[0123] In a suspension polymerization, it is good to carry out to the drainage system solvent 100 weight section below in the monomer 100 weight section (preferably 10 - 90 weight section). Although polyvinyl alcohol, a polyvinyl alcohol partial saponification object, calcium phosphate, etc. are used and there is a suitable amount by the monomer pile to a drainage system solvent etc. as an usable dispersant, generally it is used in 0.05 - 1 weight section to the drainage system solvent 100 weight section. Although 50-95 degrees C is suitable for polymerization temperature, it should choose suitably by the initiator to be used and the polymer made into the purpose.

[0124] On the other hand, a well-known approach can be used as a synthesis method of the low molecular weight constituent of the binding resin concerning this invention. However, by the bulk-polymerization method, although the polymer of low molecular weight can also be obtained by carrying out a polymerization at an elevated temperature and bringing a termination reaction rate forward, there is a trouble of being hard to control a reaction. in that respect, a solution polymerization method -- if -- it is desirable when acquiring a low-molecular-weight object in the resin constituent which can obtain a low-molecular-weight polymer easily on mild conditions by adjusting the amount of initiators, and reaction temperature, using the difference of the chain transfer of the radical by the solvent, and is used by this invention. The approach of mixing the polymer with which molecular weight differs from a presentation, and obtaining a low-molecular-weight polymer especially in order to adjust an acid component and molecular weight to altitude, the approach of carrying out adding after mixing of the monomers from which a presentation differs, etc. can be used.

[0125] As a solvent used by solution polymerization, a xylene, toluene, a cumene, cellosolve acetate, isopropyl alcohol, benzene, etc. are used. In the case of styrene monomer mixture, a xylene, toluene, or a cumene is desirable. It is suitably chosen by the polymer which carries out polymerization generation.

[0126] The waxes used by this invention are paraffin wax and its derivative, a micro crystallin wax and its derivative, the Fischer Tropsch wax and its derivative, a polyolefine wax and its derivative, carnauba wax, its derivative, etc., and contain oxide, a block copolymerization object with a vinyl system monomer, and a graft denaturation object in a derivative.

[0127] The wax preferably used by this invention is expressed with the following general formula.

[0128] R-Y (R: a hydrocarbon group, Y: hydroxyl group, a carboxyl group, an alkyl ether radical, an ester group, and a sulfonyl group are shown.) The weight average molecular weight (Mw) by GPC of R-Y is 3000 or less.

[0129] As a concrete example of a compound, it is (A) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (n= about 20- about 300).

(B) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COOH}$ (n= about 20- about 300)

(C) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ (n= about 20- 200 [about], m=0- about 100)

** can be mentioned. These compounds are the derivatives of the (A) compound and a principal chain is straight chain-like saturated hydrocarbon. If it is the compound guided from a compound (A), the thing except having been shown in the above-mentioned example can also be used. By using the above-mentioned wax, the toner of this invention can be satisfied with altitude of the offset-proof nature in fixable and an elevated temperature in low temperature.

[0130] It is (A) (type A) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (n= about 20- about 300) also especially in the above-mentioned compound.

The case where came out and the macromolecule alcohol expressed is used as a principal component is desirable. The above-mentioned wax has good slipping nature, and it is excellent in especially offset-proof nature.

[0131] As for these waxes, it is desirable to be used below in 20 weight sections more than the 0.5 weight sections to the binding resin 100 weight section.

[0132] In this invention, it is more desirable to add a negative electric charge control agent to a developer, and to consider as a negative electric charge nature developer.

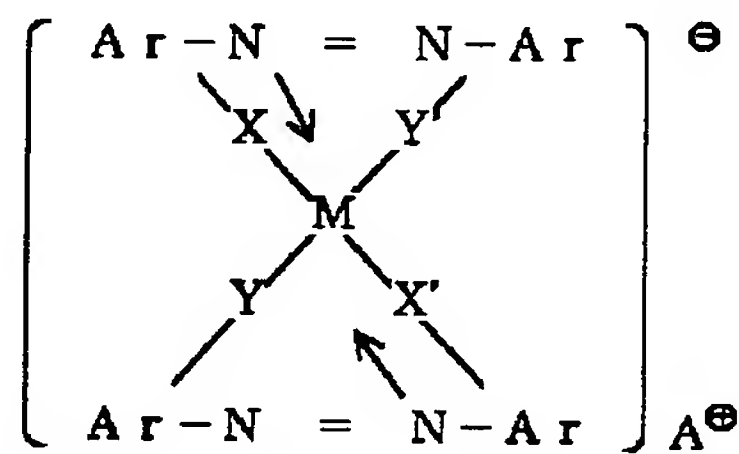
[0133] As an example of a negative electric charge control agent, JP,41-20153,B, a 42-27596 official report, Metal complexes of the monoazo color indicated, such as a 44-6397 official report and a 45-26478 official report, Dyes and pigments, such as the nitramine acid furthermore indicated by JP,50-133338,A and its salt, or C.I.14645, JP,55-42752,B, JP,58-41508,B, JP,58-7384,B, The salicylic acid, naphthoic acid which are indicated by JP,59-7385,B etc., Styrene oligomer, chlorinated paraffin, etc. which introduced metal complexes of a die carboxylic acid, such as Zn, aluminum, Co, Cr, and Fe, the sulfonated copper-phthalocyanine pigment, the nitro group, and the halogen can be mentioned. The basic organic-acid metal complex especially expressed with the azo system metal complex expressed with a general formula [I] or a general formula [II] from the field of dispersibility etc. is desirable.

[0134] Styrene oligomer, chlorinated paraffin, etc. which introduced metal complexes, such as Zn, aluminum, Co, Cr, and Fe, the sulfonated copper-phthalocyanine pigment, the nitro group, and the halogen can be mentioned. The basic organic-acid metal complex especially expressed with the azo system metal complex expressed with a general formula [I] or a general formula [II] from the field of dispersibility etc. is desirable.

[0135]

[Formula 5]

一般式 [I]

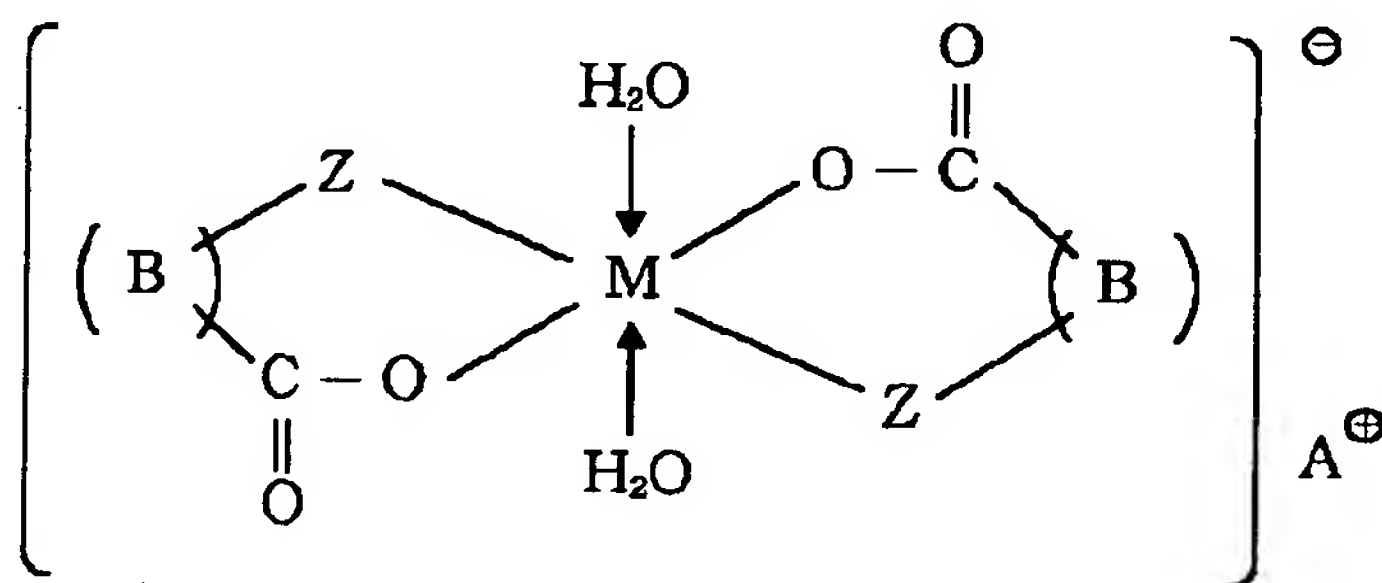


[式中、Mは配位中心金属を表わし、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti, Al等があげられる。Arはアリール基であり、フェニル基、ナフチル基等があげられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基及び炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基がある。X, X', Y, Y' は-O-, -CO-, -NH-, -NR- (Rは炭素数1～4のアルキル基)である。A[⊕]は水素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンまたは脂肪族アンモニウムイオンを示す。]

[0136]


[Formula 6]



[II]



[0137]

[Formula 7]

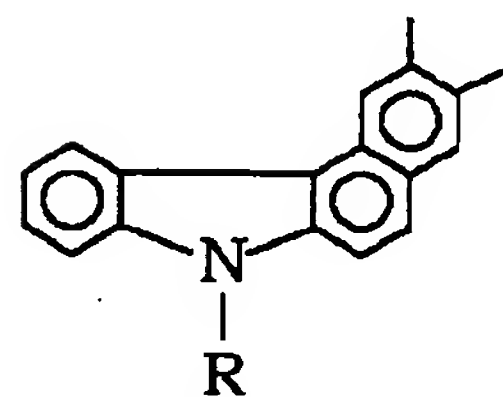
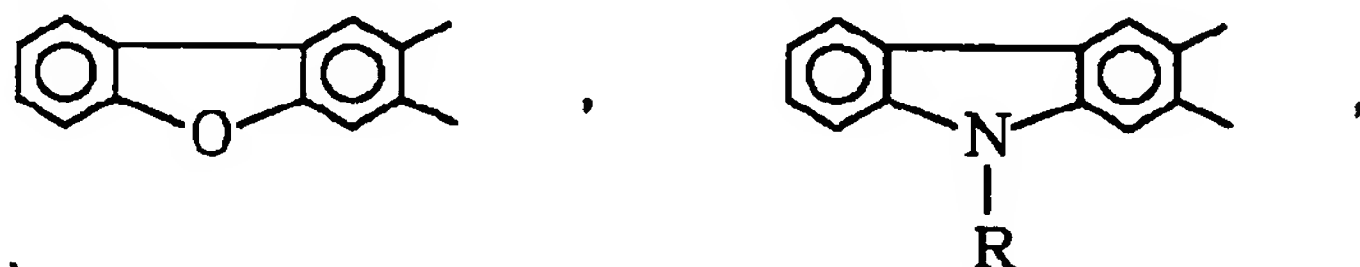
[式中、Mは配位中心金属を表わし、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti, Al等が挙げられる。Bは、 (アルキル基等の置換基を有して

いてもよい), , ,

, 


(Xは、水素原子, ハロゲン原子, ニトロ基)

及び



(Rは、水素原子, $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル又は

アルケニル基) を表わす。A[⊕]は水素, ナトリウムイオン, カリウムイオン, アンモニウムイオン、または脂肪族アンモニウムイオンを示す。

Zは—O—或いは——O—である。]

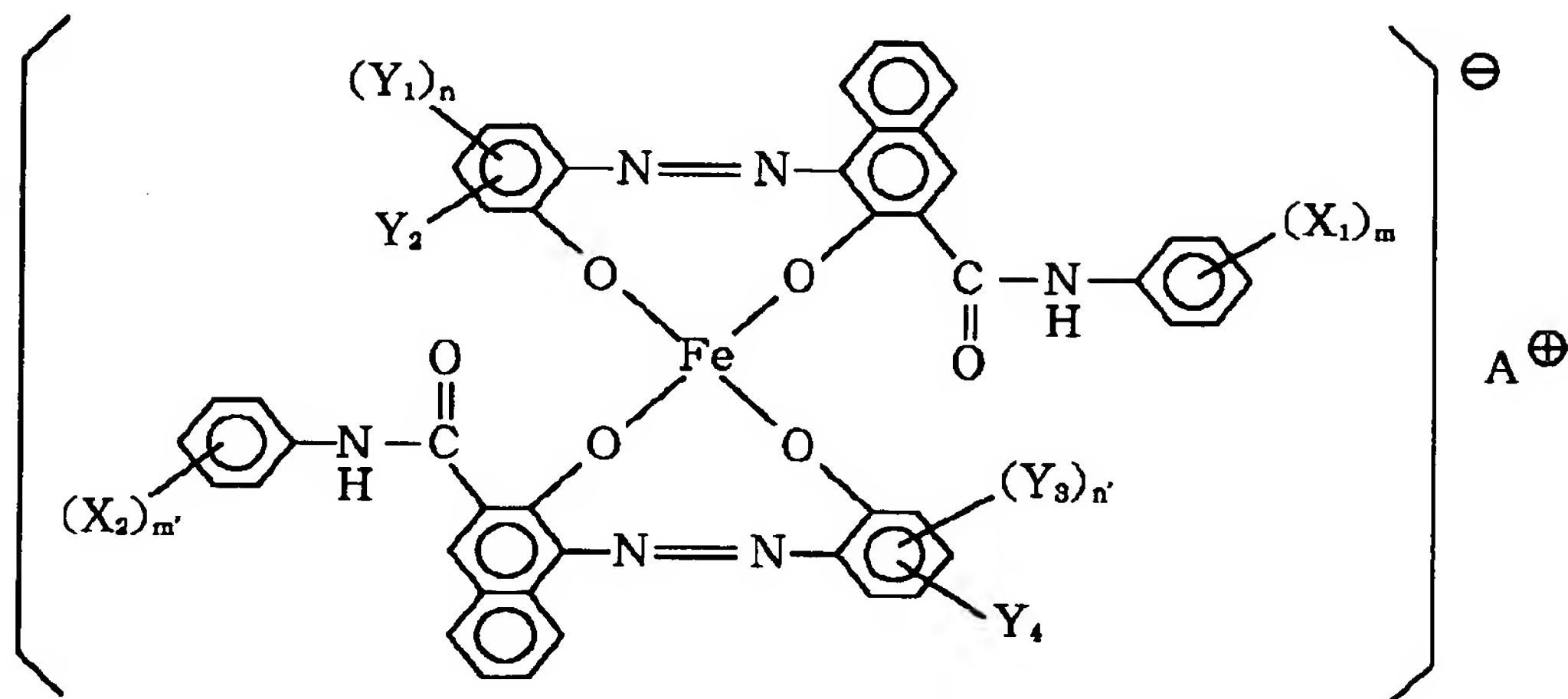
[0138] Among those, the azo system metal complex expressed with a formula [I] but is more desirable.

[0139] The azo system iron complex expressed with the following type [III] is especially the most desirable.

[0140]

[Formula 8]

[III]



[式中、 X_1 , X_2 ; 水素原子, 低級アルキル基, 低級アルコキシ基,
ニトロ基, ハロゲン原子

m , m' ; 1~3 整数

Y_1 , Y_3 ; 水素原子, $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル, アルケニル, スルホン
アミド, メシル, スルホン酸, カルボキシエステル,
ヒドロキシ, $C_1 \sim C_{18}$ のアルコキシ, アセチルアミノ,
ベンゾイル, アミノ基, ハロゲン原子

n , n' ; 1~3 整数

Y_2 , Y_4 ; 水素原子, ニトロ基

(上記の X_1 と X_2 , m と m' , Y_1 と Y_3 , n と n' , Y_2 と Y_4 は同一で
も異なっても良い。)

A^{\oplus} ; アンモニウムイオン, アルカリ金属イオン, 水素イオンの
混合よりなる。]

[0141] The content of the above-mentioned electric charge control agent has desirable 0.1 - 5 weight section to the toner binding resin 100 weight section, and its 0.2 - 3 weight section is especially desirable. When the rate of an electric charge control agent is excessive, the fluidity of a toner gets worse, it is easy to produce fogging, and on the other hand, when too little, sufficient amount of electrifications is hard to be obtained.

[0142] As for the toner concerning this invention, it is desirable to be used as a magnetic toner containing a magnetic material. As a magnetic material which can be used, there is a metallic oxide containing elements, such as iron, cobalt, nickel, copper, magnesium, manganese, aluminum, and silicon, etc. The BET specific surface area by the nitrogen adsorption process is desirable, and the magnetic powder of 5-7 of 1-20m²/g especially 2.5-12m²/g, and also Mohs hardness is [these magnetic particles] desirable. As a configuration of the magnetic substance, although there is the shape of eight face pieces, six face pieces, a globular form, a needle, and a scale etc., what has few anisotropies, such as eight face pieces, six face pieces, and a globular form, is desirable. What has an isotropic configuration is because good distribution can be attained also to the binder which has the low molecular weight constituent and the amount component of giant molecules like a binder of this invention. As mean particle diameter of the magnetic substance, 0.05-1.0 micrometers is desirable still more desirable, and 0.1-0.6 micrometers and further 0.1-0.4 micrometers are desirable.

[0143] The amount of magnetic substance has the 60 - 200 weight section, especially the desirable 70 - 150 weight section to the binding resin 100 weight section. Under 60 weight sections of conveyance nature were inadequate, and it was the inclination which unevenness arises in the developer layer on developer support, and serves as image unevenness, and was the inclination which the fall of the image concentration which originates in the rise of developer TORIBO further tends to produce.

[0144] Moreover, to the toner for electrostatic-charge image development of this invention, it is desirable that non-subtlety fine particles or hydrophobic inorganic pulverized coal is mixed because of environmental stability, electrification stability, development nature, a fluidity, and the improvement in shelf life. For example, silica impalpable powder, titanium oxide impalpable powder, or those hydrophobing objects are mentioned. As for them, independent or using together and using are desirable.

[0145] Although both so-called wet silicas of silica pulverized coal manufactured from the dry type silica called the so-called dry process or the fumed silica generated by vapor phase oxidation of a silicon halogenated compound, water glass, etc. are usable, there are few silanol groups in a front face and the interior, and the dry type silica without manufacture residue, such as Na₂O and SO₃²⁻, is more desirable. In a production process, by using other metal halogenated compounds with a silicon halogenated compound, an

aluminum chloride, a titanium chloride, etc. are possible also for obtaining the compound pulverized coal of a silica and other metallic oxides, and they also include them in a dry type silica.

[0146] Silica pulverized coal has that still more desirable by which hydrophobing processing is carried out. In order to carry out hydrophobing processing, it is given by processing chemically with silica pulverized coal, the organic silicon compound reacted or physisorbed. The approach of processing with the organic silicon compound like silicone oil is mentioned after processing the dry type silica pulverized coal generated by vapor phase oxidation of a silicon halogenated compound by the silane coupling agent as a desirable approach, or at the same time it processes by the silane coupling agent.

[0147] As a silane coupling agent used for hydrophobing processing For example, hexamethyldisilazane, a trimethyl silane, a trimethyl KURORU silane, Trimethylethoxysilane, a dimethyl dichloro silane, methyltrichlorosilan, An allyl compound dimethyl KURORU silane, an allyl compound phenyl dichloro silane, a benzyl dimethyl KURORU silane, Bromine methyl dimethyl KURORUSHIRAN, alpha-KURORU ethyl trichlorosilan, beta-KURORU ethyl trichlorosilan, KURORUMECHIRU dimethyl KURORUSHIRAN, The Tori ORGANO silane mercaptan, a trimethylsilyl mercaptan, Tori ORGANO silylacrylate, vinyl dimethyl acetoxysilane, A dimethylethoxy silane, dimethyldimethoxysilane, diphenyl diethoxysilane, Hexa methyl disiloxane, 1, 3-divinyl tetramethyl disiloxane, The dimethylpolysiloxane containing the hydroxyl group combined with the silicon atom addressed to one piece, respectively etc. is mentioned to the unit which has 12 siloxane units from per [2] 1 and 3-diphenyl tetramethyl disiloxane and molecule, and is located in an end.

[0148] Silicone oil is mentioned as an organic silicon compound. As desirable silicone oil, the thing of about 30 to 1,000 centistokes is used for the viscosity in 25 degrees C, for example, dimethyl silicone oil, methylphenyl silicone oil, alpha-methyl-styrene denaturation silicone oil, KURORU phenyl silicone oil, fluorine denaturation silicone oil, etc. are desirable.

[0149] The approach of silicone oil processing is good also by the approach of injecting silicone oil to the silica which may mix directly the silica pulverized coal and silicone oil which were processed by the silane coupling agent using mixers, such as a Henschel mixer, and serves as the base. Or after making a suitable solvent dissolve or distribute silicone oil, the silica pulverized coal of the base may be mixed, and a solvent may be removed and produced.

[0150] In the toner for electrostatic-charge image development of this invention, external additives other than silica pulverized coal or titanium oxide pulverized coal may be added if needed.

[0151] For example, it is the resin particle and non-subtlety particle which commit an electrification adjuvant, an electro-conductivity applying agent, a fluid grant agent, a caking inhibitor, the release agent at the time of hot calender roll fixing, lubricant, an abrasive material, etc.

[0152] For example, polyvinylidene fluoride is desirable also in Teflon, zinc stearate, and the lubricant like polyvinylidene fluoride. Or strontium titanate is desirable also in abrasive materials, such as cerium oxide, silicon carbide, and strontium titanate. Or a hydrophobic thing is especially desirable also in fluid grant agents, such as titanium oxide and an aluminum oxide, for example. the white particle and black particle of electro-conductivity applying agents, such as a caking inhibitor or carbon black, a zinc oxide, antimony oxide, and tin oxide, and reversed polarity -- as a development disposition top agent -- **** for small quantity -- things are also made.

[0153] A resin particle, non-subtlety fine particles, or hydrophobic inorganic pulverized coal mixed with a toner is good to carry out 0.1-5 weight section (preferably 0.1 - 3 weight section) use to the magnetic toner 100 weight section.

[0154] Using the heat kneading machine like a heating roller, a kneader, and an extruder, it can mill and the toner for electrostatic-charge image development of this invention can be generated melting, kneading, and by performing after [cooling solidification] grinding, and a strict classification, after mixing a toner component enough with the mixer like a ball mill.

[0155]

[Example] Hereafter, although a concrete example explains this invention, this invention is not limited to these at all.

[0156] [The example of resin manufacture]

After supplying the degassed water 180 weight section and the 2-% of the weight water-solution 20 weight section of polyvinyl alcohol to the synthetic (composition of the amount polymer of macromolecules (H-1-1)) 4 Thu openings flask of the amount polymer of macromolecules (H-1), (Synthetic example of the amount polymer of macromolecules) The styrene 75 weight section, the acrylic-acid-n-butyl 15 weight section, the maleic-acid monobutyl 10 weight section, The mixed liquor of the solution of the divinylbenzene 0.001 weight section and 2, and 2-bis(4 and 4-G tert-butylperoxycyclohexyl) propane (half-life 10-hour temperature of 92 degrees C) 0.1 weight section was added and agitated, and it considered as suspension.

[0157] After nitrogen fully permuted the inside of a flask, the temperature up was carried out to 85 degrees C, and the polymerization was started. It held to this temperature for 24 hours, and the polymerization was completed. This was carried out the ** exception, it rinsed and dried and the amount polymer of macromolecules (H-1-1) was obtained.

[0158] (Composition of the amount polymer of giant molecules (H-1-2)) The amount polymer of giant molecules (H-1-2) as well as the amount polymer of giant molecules (H-1-1) was obtained except the styrene 78 weight section, acrylic-acid-n-butyl 18 weight section, maleic-acid monobutyl 4 weight section, 2, and 2-bis(4 and 4-G tert-butylperoxycyclohexyl) propane 0.2 weight section.

[0159] After having thrown in and carried out the temperature up of the above-mentioned amount polymer of macromolecules (H-1-1), and the equivalent amount polymer of macromolecules (H-1-2) to the xylene 100 weight section, agitating under reflux and holding for 3 hours, the organic solvent was distilled off and the amount polymer of macromolecules (H-1) was obtained.

[0160] the place which carried out this amount polymer of macromolecules (H-1) the ** exception, and was analyzed after rinsing and drying -- Mw= -- 930,000 and PMw= -- 850,000, Mw/Mn=2.5, and Mz= -- they were 2,400,000, MI=0, and Tg=73 degree C.

[0161] The synthetic (composition of amount polymer of giant molecules (H-2-1)) styrene 70 weight section of the amount polymer of giant molecules (H-2), The amount polymer of macromolecules (H-2-1) as well as the amount polymer of macromolecules (H-1-1) was obtained except the acrylic-acid-n-butyl 28 weight section, maleic-acid monobutyl 8 weight section, 2, and 2-bis(4 and 4-G tert-butylperoxycyclohexyl) propane 0.13 weight section.

[0162] (Composition of the amount polymer of giant molecules (H-2-2)) The amount polymer of giant molecules (H-2-2) as well as the amount polymer of giant molecules (H-1-1) was obtained except the styrene 80 weight section, acrylic-acid-n-butyl 18 weight section, maleic-acid monobutyl 2 weight section, 2, and 2-bis(4 and 4-G tert-butyl par oxine cyclohexyl) propane 0.2 weight section.

[0163] After having thrown in and carried out the temperature up of the above-mentioned amount polymer of macromolecules (H-2-1), and the equivalent amount polymer of macromolecules (H-2-2) to the xylene 100 weight section, agitating under reflux and holding for 3 hours, the organic solvent was distilled off and the amount polymer of macromolecules (H-2) was obtained.

[0164] the place which carried out this amount polymer of macromolecules (H-2) the ** exception, and was analyzed after rinsing and drying -- Mw= -- 760,000 and PMw= -- 570,000, Mw/Mn=2.2, and Mz= -- they were 1,440,000, MI=0, and Tg=68 degree C.

[0165] The synthetic (composition of amount polymer of giant molecules (H-3-1)) styrene 72 weight section of the amount polymer of giant molecules (H-3), The amount polymer of macromolecules (H-3-1) as well as the amount polymer of macromolecules (H-1-1)

was obtained except the acrylic-acid-n-butyl 20 weight section, maleic-acid monobutyl 8 weight section, 2, and 2-bis(4 and 4-G tert-butylperoxycyclohexyl) propane 0.11 weight section.

[0166] (Composition of the amount polymer of giant molecules (H-3-2)) The amount polymer of giant molecules (H-3-2) as well as the amount polymer of giant molecules (H-1-1) was obtained except the styrene 77 weight section, acrylic-acid-n-butyl 21 weight section, maleic-acid monobutyl 2 weight section, 2, and 2-bis(4 and 4-G tert-butylperoxycyclohexyl) propane 0.2 weight section.

[0167] After having thrown in and carried out the temperature up of the above-mentioned amount polymer of macromolecules (H-3-1), and the equivalent amount polymer of macromolecules (H-3-2) to the xylene 100 weight section, agitating under reflux and holding for 3 hours, the organic solvent was distilled off and the amount polymer of macromolecules (H-3) was obtained.

[0168] the place which analyzed this amount polymer of macromolecules (H-3) -- Mw= -- 800,000 and PMw= -- 690,000, Mw/Mn=3.3, and Mz= -- they were 1,800,000, MI=0, and Tg=75 degree C.

[0169] (Example of comparison composition of the amount polymer of giant molecules) The polymerization was carried out like the amount polymer of giant molecules (H-1-1) except having considered as the synthetic styrene 66 weight section [of giant-molecule precious coalesce (H-4)], acrylic-acid-n-butyl 30 weight section, maleic-acid monobutyl 4 weight section, divinylbenzene 0.001 weight section and 2, and 2-bis(4 and 4-G tert-butylperoxycyclohexyl) propane 0.33 weight section.

[0170] the place which carried out this amount polymer of macromolecules (H-4) the ** exception, and was analyzed after rinsing and drying -- Mw= -- 490,000 and PMw= -- 290,000, Mw/Mn=2.9, and Mz= -- they were 980,000, MI=0.2, and Tg=56 degree C.

[0171] (Synthetic example of a low-molecular-weight polymer) After nitrogen fully permutes the inside of a container, supplying and agitating the xylene 300 weight section in the synthetic (composition of a low-molecular-weight polymer (L-1-1)) 4 Thu openings flask of a low-molecular-weight polymer (L-1), a temperature up is carried out and it is made to flow back.

[0172] Under this reflux, the mixed liquor of the styrene 85 weight section, the acrylic-acid-n-butyl 14.8 weight section, the maleic-acid monobutyl 0.2 weight section, and the G tert-butyl peroxide 3 weight section was held after dropping over 4 hours for 2 hours, the polymerization was completed, and the low-molecular-weight polymer (L-1-1) solution was obtained.

[0173] (Composition of a low-molecular-weight polymer (L-1-2)) Except considering as the styrene 87 weight section, the acrylic-acid-n-butyl 13 weight section, and the G tert-butyl peroxide 2 weight section, and maleic-acid monobutyl not being included, the polymerization was performed like the low-molecular-weight polymer (L-1-1), and the low-molecular-weight polymer (L-1-2) solution was obtained.

[0174] After having mixed and carried out the temperature up of the above-mentioned low-molecular-weight polymer (L-1-1) solution 90 weight section and the low-molecular-weight polymer (L-1-2) solution 10 weight section, agitating under reflux and holding for 3 hours, the organic solvent was distilled off and the low-molecular-weight polymer (L-1) solution was obtained.

[0175] When the low-molecular-weight polymer (L-1) which sampled a part of this polymer solution, was dried under reduced pressure, and was obtained was analyzed, they were Mw=10900, PMw=8800, Mw/Mn=2.3, Mz=16200, MI=124, and Tg=62 degree C.

[0176] Except having considered as the synthetic (composition of low-molecular-weight polymer (L-2-1)) styrene 90.3 weight section of a low-molecular-weight polymer (L-2), the acrylic-acid-n-butyl 9.4 weight section, the maleic-acid monobutyl 0.3 weight section, and the G tert-butyl peroxide 4 weight section, the polymerization was performed like the low-molecular-weight polymer (L-1-1), and the low-molecular-weight polymer (L-2-1) solution was obtained.

[0177] (Composition of a low-molecular-weight polymer (L-2-2)) Except considering as the styrene 87 weight section, the acrylic-acid-n-butyl 13 weight section, and the G tert-butyl peroxide 5 weight section, and maleic-acid monobutyl not being included, the polymerization was performed like the low-molecular-weight polymer (L-1-1), and the low-molecular-weight polymer (L-2-2) solution was obtained.

[0178] After having mixed and carried out the temperature up of the above-mentioned low-molecular-weight polymer (L-2-1) solution 95 weight section and the low-molecular-weight polymer (L-2-2) solution 5 weight section, agitating under reflux and holding for 3 hours, the organic solvent was distilled off and the low-molecular-weight polymer (L-1) solution was obtained.

[0179] When the low-molecular-weight polymer (L-2) which sampled a part of this polymer solution, was dried under reduced pressure, and was obtained was analyzed, they were Mw=6400, PMw=5000, Mw/Mn=2.5, Mz=10000, MI=162, and Tg=59 degree C.

[0180] Except having considered as the synthetic (composition of low-molecular-weight polymer (L-3-1)) styrene 88 weight section of a low-molecular-weight polymer (L-3), the acrylic-acid-n-butyl 11.7 weight section, the maleic-acid monobutyl 0.3 weight section, and the G tert-butyl peroxide 2 weight section, the polymerization was performed like the low-molecular-weight polymer (L-1-1), and the low-molecular-weight polymer (L-3-1) solution was obtained.

[0181] (Composition of a low-molecular-weight polymer (L-3-2)) Except considering as the styrene 87 weight section, the acrylic-acid-n-butyl 13 weight section, and the G tert-butyl peroxide 1.8 weight section, and maleic-acid monobutyl not being included, the polymerization was performed like the low-molecular-weight polymer (L-1-1), and the low-molecular-weight polymer (L-3-2) solution was obtained.

[0182] After having mixed and carried out the temperature up of the above-mentioned low-molecular-weight polymer (L-3-1) solution and the equivalent low-molecular-weight polymer (L-3-2) solution, agitating under reflux and holding for 3 hours, the organic solvent was distilled off and the low-molecular-weight polymer (L-3) solution was obtained.

[0183] When the low-molecular-weight polymer (L-3) which sampled a part of this polymer solution, was dried under reduced pressure, and was obtained was analyzed, they were Mw=14800, PMw=12100, Mw/Mn=2.9, Mz=25500, MI=102, and Tg=65 degree C.

[0184] (Example of comparison composition of a low-molecular-weight polymer) Except having considered as the synthetic styrene 91.8 weight section of a low-molecular-weight polymer (L-4), the acrylic-acid-n-butyl 8 weight section, the maleic-acid monobutyl 0.2 weight section, and the G tert-butyl peroxide 6 weight section, the polymerization was performed like the low-molecular-weight polymer (L-1), and the low-molecular polymer (L-4) solution was obtained.

[0185] When the low-molecular-weight polymer (L-4) which sampled a part of this polymer solution, was dried under reduced pressure, and was obtained was analyzed, they were Mw=4100, PMw=4100, Mw/Mn=2.2, Mz=8900, MI=190, and Tg=56 degree C.

[0186] The above amount polymer of macromolecules and low-molecular-weight polymer are collectively shown in Table 1 and 2.

[0187]

[Table 1]

高分子量重合体（H成分）の分析結果

合成例及び比較合成例の高分子量重合体 NO.	Mw	PMw	Mw / Mn	Mz	MI	Tg
H - 1	93 万	85 万	2.5	240 万	0	73 ℃
H - 2	76 万	57 万	2.2	144 万	0	68 ℃
H - 3	80 万	69 万	3.3	180 万	0	75 ℃
H - 4	49 万	29 万	2.9	98 万	0.2	56 ℃

[0188]
[Table 2]

低分子量重合体（L成分）の分析結果

合成例及び比較合成例の低分子量重合体 NO.	Mw	PMw	Mw / Mn	Mz	MI	Tg
L - 1	10900	8800	2.3	16200	124	62 ℃
L - 2	6400	5000	2.5	10000	162	59 ℃
L - 3	14800	12100	2.9	25500	102	65 ℃
L - 4	4100	4100	2.2	8900	190	56 ℃

[0189] Next, the amount polymer of macromolecules and the low-molecular-weight polymer were mixed at a rate as shown in Table 3. After having supplied and carried out the temperature up of the approach to the xylene 100 weight section as the sum total of the amount polymer of macromolecules and a low-molecular-weight polymer became the 100 weight sections, agitating it under reflux and holding it for 12 hours, it distilled off the organic solvent, ground the obtained resin after cooling and solidification, and obtained the resin constituent for toners. Thus, the result of having analyzed the obtained resin constituent for toners is described in Table 3.

[0190]
[Table 3]

トナー用バインダーの分析結果

実施例及び比較例に用いたバインダー	H成分	L成分	L/H	Mw	Mw/Mn	Mz	MI	軟化点	Tg(H)-Tg(L)	JIS酸価	全酸価	比
B - 1	H-1	L-1	72/28	27万	57	215万	9.0	157℃	11℃	4.7	7.1	0.66
B - 2	H-2	L-2	76/24	18万	49	136万	16.1	146℃	9℃	2.6	4.6	0.57
B - 3	H-3	L-3	65/35	28万	48	177万	5.2	164℃	10℃	5.0	8.0	0.63
B - 4	H-1	L-4	72/28	22万	42	201万	24.0	141℃	17℃	3.1	6.0	0.52
B - 5	H-4	L-4	75/25	15万	50	89万	33.2	134℃	0℃	2.8	4.2	0.67

[0191] They are the example 1 of a comparison - 3] to the [example 1 - 5 lists.
(Example of toner manufacture) Toner-ization was performed by [as being the following].
[0192] That is, respectively, above-mentioned resin constituent (B-1) - (B-5) and (L-1) the 100 weight sections and the magnetic-oxide-of-iron 100 weight section shown below, the low-molecular-weight wax 7 weight section similarly shown below, and the electric charge control agent 1.8 weight section were beforehand mixed to homogeneity, and melting kneading of this was carried out by the 2 shaft extruder heated by 120 degrees C. Coarse grinding was carried out with the hammer mill after cooling this kneading object, and further, with the jet mill, pneumatic elutriation of the obtained grinding object was carried out after pulverizing, and it

considered as classification powder with a weight mean diameter of 6.8 micrometers.
[0193] To these classification powder 100 weight sections, the hydrophobic silica pulverized coal of the 1.2 weight sections was blended dryly, and the toner and the toner for a comparison were obtained.
[0194] The raw material of the toner used for examples 1-5 and the examples 1-3 of a comparison is collectively described in Table 4.
[0195]
[Table 4]

トナー処方及び現像スリーブ一覧

	トナー	バインダー	低分子量ワックス	荷電制御剤	磁性体	現像スリーブ
実施例1	T-1	B-1	W-1*	ε/γ系鉄錯体*	球状磁性体	A
実施例2	T-2	B-2	W-1	ε/γ系鉄錯体*	球状磁性体	A
実施例3	T-3	B-3	W-2*	ε/γ系鉄錯体*	球状磁性体	B
実施例4	T-4	B-1	W-3*	ε/γ系鉄錯体*	八面体型磁性体	C
実施例5	T-5	B-1	W-1	β/γ系亜鉛錯体	針状磁性体	D
比較例1	T-6	B-4	W-1	ε/γ系鉄錯体*	球状磁性体	E
比較例2	T-7	B-5	W-3	ε/γ系鉄錯体*	球状磁性体	E
比較例3	T-8	L-1	W-1	ε/γ系鉄錯体*	球状磁性体	A

* W-1 : CH₃(CH₂)_nCH₂OH ; Mw=870, n=47
W-2 : CH₃(CH₂)_nCH₂COOH ; Mw=935, n=45
W-3 : 極性基を含まないポリエチレン ; Mw=1070
モノアゾ系鉄錯体 : 式 [Ⅲ] において、X₁ ; X₂ ; Y₂ ; Y₄ = 水素、
Y₁ ; Y₃ = 塩素、n ; n' ; m ; m' = 1、
A* = NH₄⁺

[0196]
(Manufacture of a development sleeve)
Undiluted solution - A - graphite (0.5 micrometers or less in the Showa Denko K.K. make, UFG-10, 100% of degrees of graphitization, diameter of major axis 5 μm, thickness) The 100 weight sections - resol mold phenol resin The 200 weight sections - PMMA resin particle (positive electrification nature, mean particle diameter of 2 micrometers) 15 weight sections [0197] The mixture 25 weight section of the above-mentioned charge of coat material was added to the butyl alcohol 75 weight section, and after mixing, the ball with a diameter of 200 micrometers distributed with the ball mill containing as a media particle for 10 hours. Then, using the sieve of 64mesh, the ball was separated and the undiluted solution (solid content 25wt%) was obtained. It is an undiluted solution about this undiluted solution. - It is referred to as A.
[0198] The undiluted solution (solid content 25wt%) was obtained like undiluted solution-A except using graphite as zinc stearate among the ingredients in undiluted solution-B undiluted solution-A. It is an undiluted solution about this undiluted solution. - It is referred to as B.
[0199]
Undiluted solution-C - graphite (Showa Denko K.K. make, UFG-10, 5 micrometers of diameters of major axis) 100 weight section - epoxy resin The 100 weight sections - spherical alumina particle (positive electrification nature, number mean particle diameter of 0.3 micrometers, sphericity 1.0) Six weight sections [0200] After adding the mixture 25 weight section of the above-mentioned ingredient to the normal propyl alcohol 75 weight section and mixing, it distributed in the sand mill filled up with the steel ball with a diameter of 1mm, and the undiluted solution (solid content 25wt%) was obtained except for the steel ball after distribution. This undiluted solution is set to undiluted solution-C.
[0201] The undiluted solution (solid content 25wt%) was obtained like undiluted solution-A except having removed the PMMA resin particle among the ingredients in undiluted solution-D undiluted solution-A. This undiluted solution is set to undiluted solution-D.
[0202] The undiluted solution-E resol mold phenol resin 25 section was added to the butyl alcohol 75 section, and after mixing, the ball with a diameter of 200 micrometers distributed with the ball mill containing as a media particle for 10 hours. Then, using the sieve of 64mesh, the ball was separated and the undiluted solution (solid content 25wt%) was obtained. It is an undiluted solution about this undiluted solution. - It is referred to as E.
[0203] The butyl alcohol 25 section was added to example of manufacture-A undiluted solution-A of a sleeve, and it considered as coating liquid (solid content 20wt%). By the dipping method, 10-micrometer covering was made to form on aluminum support base (an aluminum cylinder and Ra=0.6micrometer) with a diameter of 14mm, subsequently this coating liquid is heated for 150 degrees C / 30 minutes at a hot-air-drying furnace, and was stiffened, and the development sleeve A was prepared.
[0204] The surface roughness (Ra) of the coat layer on the formed aluminum base was 1.7 micrometers.
[0205] It sets to example of example of manufacture-B manufacture-A of a sleeve, and is an undiluted solution about undiluted solution-A. - The development sleeve B was prepared like example of manufacture-A except being referred to as B.
[0206] The surface roughness (Ra) of the coat layer on the formed aluminum base was 1.5 micrometers.
[0207] Example of manufacture-C undiluted solution-C of a sleeve was applied with the spray method as it was, and the development sleeve C was prepared like example of manufacture-A except having made it harden by ultraviolet rays.
[0208] The surface roughness (Ra) of the coat layer on the formed aluminum base was 2.5 micrometers.
[0209] The development sleeve D was prepared like example of manufacture-A except setting undiluted solution-A to undiluted solution-D in example of example of manufacture-D manufacture-A of a sleeve.
[0210] The surface roughness (Ra) of the coat layer on the formed aluminum base was 0.7 micrometers.
[0211] It sets to example of example of manufacture-E manufacture-A of a sleeve, and is an undiluted solution about undiluted solution-A. - The development sleeve E was prepared like example of manufacture-A except being referred to as E.
[0212] The surface roughness (Ra) of the coat layer on the formed aluminum base was 0.6 micrometers.

[0213] (Evaluation)

the bottom of the environments of print-out test ordinary temperature normal relative humidity (25 degree C and 60%RH), high-humidity/temperature (32.5 degree C and 90%RH), and low-humidity/temperature (10 degree C and 15%RH) -- the commercial Canon make -- it converted and laser beam printer LBP-A404F were used so that the peripheral-speed ratio of a development sleeve and a photo conductor drum might become 120%, and the print-out trial was performed at the print rate for four-sheet (A4) / 1 minute. Moreover, the development sleeve of an EP-P cartridge was converted into either of example A-E of development sleeve manufacture (it indicates to Table 4), and the toner was replaced with the trial toner. On the occasion of the toner piece, the print-out trial was continued by supplying a toner from slitting of the toner bottle part of the cartridge upper part. The obtained image was evaluated about the following item.

[0214] ** The image concentration maintenance at the time of 12,000-sheet print-out termination estimated in the image concentration usual regular paper for copying machines (75 g/m²). In addition, image concentration measured relative concentration [as opposed to the print-out image of the white part of 0.00 in manuscript concentration] using the "MAKU ** SU reflection density meter" (product made from MAKU ** SU).

[0215] ** Fogging was computed from the comparison with the whiteness degree of the transfer paper measured in fogging RIFUREKUTO meter (Tokyo Denshoku Co., Ltd. make), and the whiteness degree of the transfer paper after printing solid white.

[0216] ** After carrying out image output of the 5,000 sheets under the environment of the extent high-humidity/temperature (32.5 degree C and 90%RH) of contamination of developer support, developer support was observed visually and extent of the dirt on developer support estimated.

[0217] O : they are very fitness (un-generating) and O:fitness (it hardly generates).

** : A practical use good x: Practical use failure [0218] ** After carrying out image output of the 5,000 sheets under the environment of the extent high-humidity/temperature (32.5 degree C and 90%RH) of contamination of an electrification roller, developer support was observed visually and extent of the dirt on developer support estimated.

[0219] O : they are very fitness (un-generating) and O:fitness (it hardly generates).

** : A practical use good x: Practical use failure [0220] The above result is summarized in Table 5.

[0221]

[Table 5]

実施例及び比較例の評価一覧

	画像濃度						低温低湿カブリ	現像剤担持体の 汚れの程度	帯電ローラーの 汚れの程度
	常温常湿		高温高湿		低温低湿				
	初期	耐久終期	初期	耐久終期	初期	耐久終期			
実施例 1	1.51	1.44	1.45	1.37	1.49	1.48	1.4	◎	◎
実施例 2	1.43	1.36	1.40	1.29	1.48	1.33	1.9	○	○
実施例 3	1.38	1.32	1.37	1.29	1.41	1.36	2.7	○	◎
実施例 4	1.37	1.31	1.35	1.28	1.40	1.31	2.3	○	◎
実施例 5	1.39	1.31	1.35	1.27	1.38	1.34	1.8	◎	◎
比較例 1	1.01	0.88	0.97	0.81	1.05	1.00	3.5	×	△
比較例 2	1.05	0.85	0.89	0.81	1.03	0.99	3.0	×	×
比較例 3	1.10	0.80	1.02	0.71	1.06	0.80	4.1	×	×

[0222]

[Effect of the Invention] Also in the bottom of the environment where this invention tends to produce development object support and electrification roller contamination, or the environment where the amount of electrifications of a toner tends to fall off By using the toner which are the above configurations, fixable, offset-proof nature, It becomes possible by excelling in shelf life, and decreasing contamination of developer support or an electrification roller, and using this developer support to acquire the effectiveness that the electrification grant capacity of TONAHE is stabilized, and to obtain the quality image excellent in environmental stability.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-080814

(43)Date of publication of application : 28.03.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 9/083

G03G 9/097

G03G 15/08

(21)Application number : 07-259576

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 13.09.1995

(72)Inventor : OKUBO NOBUYUKI
TOMIYAMA KOICHI
SUZUKI SHUNJI
OGAWA YOSHIHIRO

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method by which contamination on a developer carrying body and a charge roller is decreased and an image of high quality can be realized with high developing property in any environment.

SOLUTION: The developer carrying body consists of a base body and a coating layer. The surface roughness of the base body ranges from $0.02\mu\text{m}$ to $1.5\mu\text{m}$ and the coating layer is formed by applying a coating material containing a solid lubricant, a conducting agent, or a mixture of a solid lubricant and a conducting agent, and a binder resin. The toner used contains a binder resin and a charge controlling agent. The binder resin of the toner has a high mol.wt. component and a low mol.wt. component and shows such properties that (a) the high mol.wt. component has higher glass transition temp. than the glass transition temp. of the low mol.wt. component by 5 to 15°C , 70×10^4 to 200×10^4 weight average mol.wt. (Mw), 40×10^4 to 110×10^4 peak mol.wt. (PMw), and Mw/Mn of ≤ 4.5 (Mn is the number average mol.wt.) and that (b) the low mol.wt. component has 4000 to 30000Mw , 5000 to 25000PMw , and Mw/Mn of ≤ 4.0 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3352297

[Date of registration] 20.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-80814

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G	9/08 3 2 1
	9/08			15/08 5 0 7 L
	9/083			9/08
	9/097			1 0 1
15/08	5 0 7			3 0 1
審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 24 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号	特願平7-259576		(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月13日		(72) 発明者	大久保 信之 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
			(72) 発明者	富山 晃一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
			(72) 発明者	鈴木 俊次 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
			(74) 代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 現像剤担持体・帯電ローラーへの汚染を減少し、どのような環境下においても、高品位な画像を実現し、高い現像性を示す画像形成方法を提供する。

【解決手段】 現像剤担持体が基体及び被覆層を有し、基体の表面粗度が0.02 μ m以上1.5 μ m以下の範囲であり、被覆層は、①固体潤滑剤、導電剤、または、固体潤滑剤と導電剤との混合物と、②結着樹脂とを有する被覆剤で形成されており、結着樹脂及び荷電制御剤を含有するトナーは、結着樹脂が高分子量成分と低分子量成分とを有し、(a)高分子量成分のガラス転移点が、低分子量成分のガラス転移点よりも5～15℃高く、高分子量成分の重量平均分子量(Mw)が70万～200万、ピーク分子量(PMw)が40万～110万、Mw/Mnの値が4.5以下(但しMnは数平均分子量)であり、(b)低分子量成分はMwが4000～30000、PMwが5000～25000、Mw/Mnの値が4.0以下である画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電潜像担持体に対し隙間をおいて配置された現像剤担持体上に、磁性トナーの層を形成し、現像剤担持体に交流電流を印加しながら、該磁性トナーにより静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、

現像剤担持体が基体及び被覆層を少なくとも有し、該基体の中心線平均粗さ(Ra)で表わされる表面粗度が0.02μm以上1.5μm以下の範囲であり、該基体表面が該被覆層で被覆されており、該被覆層は、①固体潤滑剤、導電剤、または、固体潤滑剤と導電剤との混合物と、②結着樹脂とを有する被覆剤で形成されており、該磁性トナーは少なくとも、結着樹脂、磁性体及び荷電制御剤を含有し、該結着樹脂が高分子量成分と低分子量成分とを有し、

(a) 高分子量成分のガラス転移点が、低分子量成分のガラス転移点よりも5～15℃高く、該高分子量成分のゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)による重量平均分子量(Mw)が70万～200万であり、ピーク分子量(PMw)が40万～110万であり、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の値が4.5以下であり、Z平均分子量(Mz)が100万～1000万であり、MIが実質的に0であり、

(b) 該低分子量成分はMwが4000～30000であり、PMwが5000～25000であり、Mw/Mnの値が4.0以下であり、Mzが6000～50000であり、MIが100以上であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 該磁性トナーの結着樹脂が、Mwが15万～30万であり、Mw/Mnの値が20～65であり、Mzが100万～1000万であり、MIが5～20であって、軟化点温度が145～165℃であり、該結着樹脂のJIS酸価が0.1～1.0であることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 該磁性トナーの結着樹脂が、

(a) 高分子量成分のガラス転移点が、低分子量成分の

ガラス転移点よりも5～15℃高く、該高分子量成分のGPCによるMwが80万～170万であり、PMwが40万～110万であり、Mw/Mnの値が3.0以下であり、Mzが150万～1000万であり、MIが実質的に0であり、

(b) 該低分子量成分がMwが6000～27000であり、PMwが6000～24000であり、Mw/Mnの値が3.0以下であり、Mzが6000～40000であり、MIが100以上であり、

10 (c) 該結着樹脂のMwが15万～30万であり、Mw/Mnの値が20～65であり、Mzが100万～1000万であり、MIが5～20であって、軟化点温度が145～165℃であり、該結着樹脂のJIS酸価が0.1～1.0であることを特徴とする請求項1または2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 該磁性トナーの結着樹脂のJIS酸価/全酸価の比が、0.2～0.7であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

20 【請求項5】 該磁性トナーに低分子量ワックスを含有し、該低分子量ワックスが下記一般式

R-Y

(R:炭化水素、

Y:水酸基、カルボキシル基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホニル基を示す。)で表わされる化合物を有し、R-YのGPCによる重量平均分子量(Mw)が3000以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 該低分子量ワックスは、
CH₃(CH₂)_nOH (n=20～300)

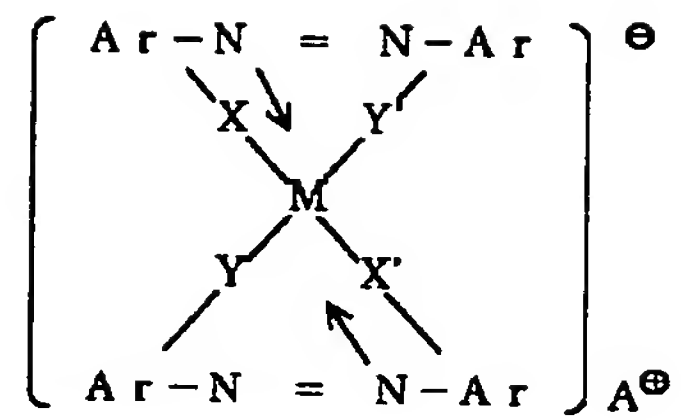
30 で表わされる高分子量アルコールを主成分とすることを特徴とする請求項5に記載の画像形成方法。

【請求項7】 該荷電制御剤が下記式[I]または[I']で表わされるものであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の画像形成方法。

【化1】

3
[I]

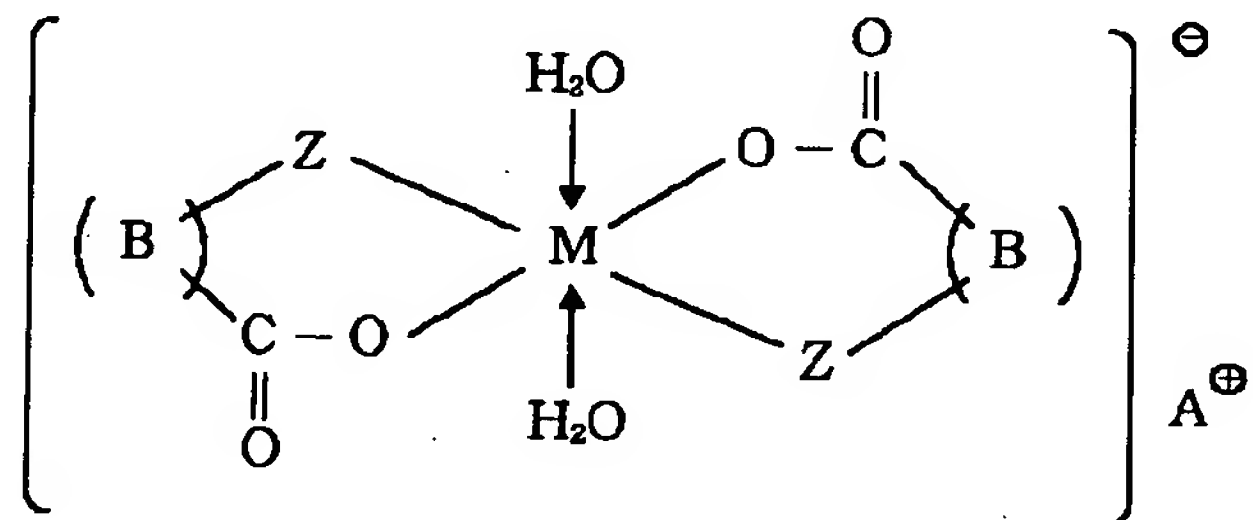
4



〔式中、Mは配位中心金属を表わし、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti, Al等があげられる。Arはアリール基であり、フェニル基、ナフチル基等があげられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシ基、アニリド基及び炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基がある。X, X', Y, Y' は-O-, -CO-, -NH-, -NR- (Rは炭素数1～4のアルキル基)である。A[⊕]は水素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンまたは脂肪族アンモニウムイオンを示す。〕


〔化2〕

〔II〕



〔化3〕

5
[式中、Mは配位中心金属を表わし、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti,
6

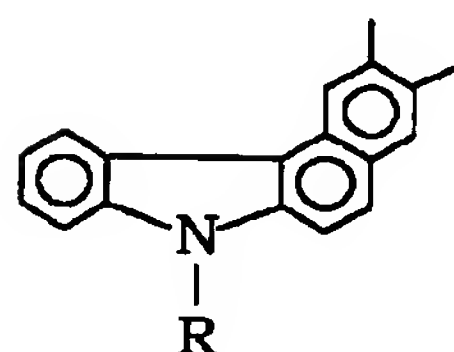
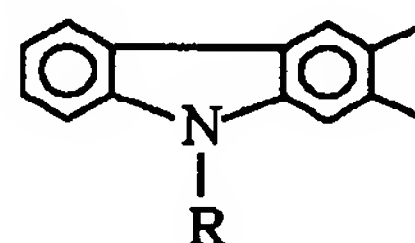
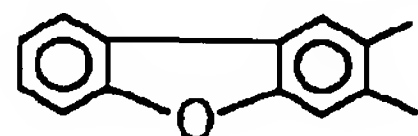
A1等が挙げられる。Bは、 (アルキル基等の置換基を有して

いてもよい), $X-\text{C}_6\text{H}_4$, $X-\text{C}_6\text{H}_3$,

$X-\text{C}_{10}\text{H}_6$, $X-\text{C}_{14}\text{H}_9$

(Xは、水素原子, ハロゲン原子, ニトロ基)

及び



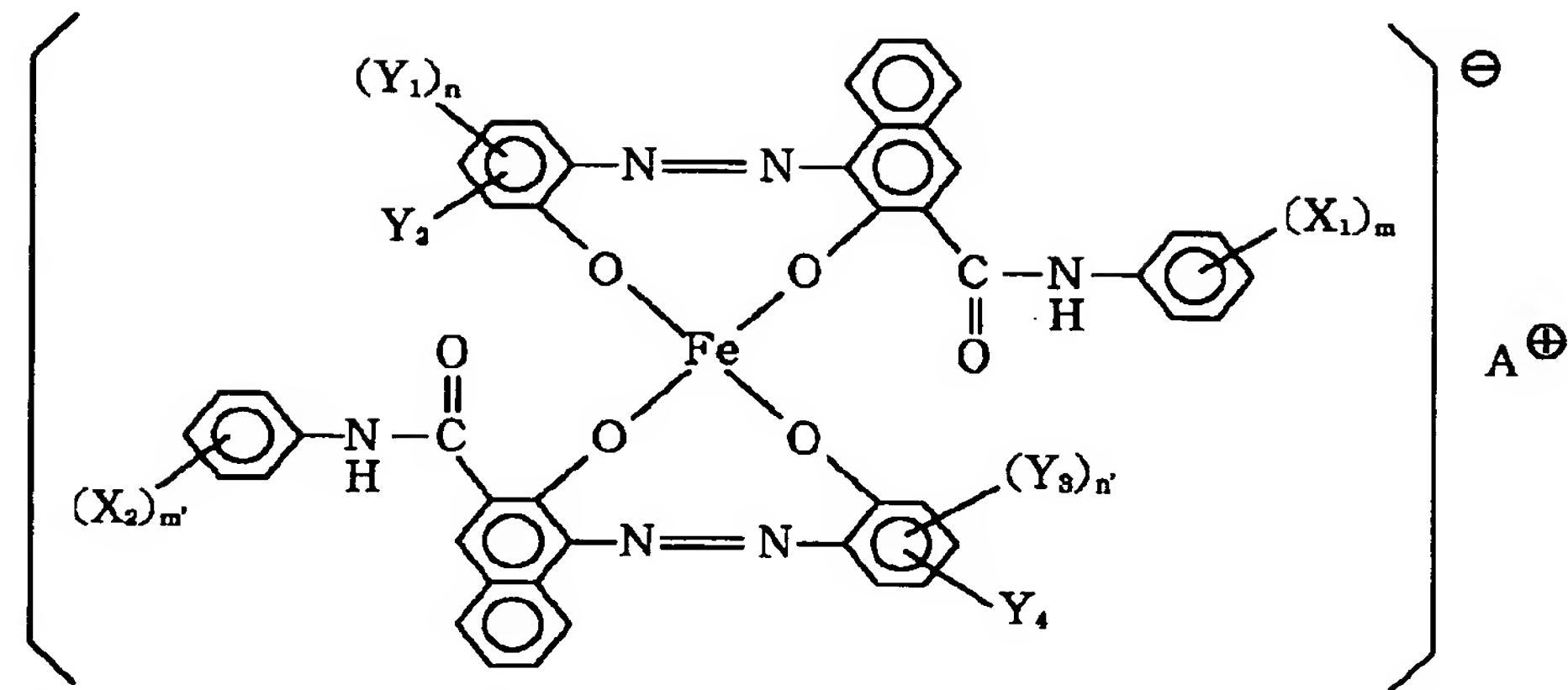
(Rは、水素原子, $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル又は

アルケニル基) を表わす。A[⊕]は水素, ナトリウムイオン, カリウムイオン, アンモニウムイオン、または脂肪族アンモニウムイオンを示す。

Zは-O-或いは $\text{O} \parallel \text{C}-\text{O}-$ である。]

【請求項8】 該荷電制御剤が下記式 [I I I] で表わ 記載の画像形成方法。
されるアゾ系鉄錯体であることを特徴とする請求項7に 30 【化4】

[III]



[式中、 X_1 , X_2 ; 水素原子, 低級アルキル基, 低級アルコキシ基,
ニトロ基, ハロゲン原子

m, m' ; 1~3 整数

Y_1, Y_3 ; 水素原子, $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル, アルケニル, スルホン
アミド, メシル, スルホン酸, カルボキシエステル,
ヒドロキシ, $C_1 \sim C_{18}$ のアルコキシ, アセチルアミノ,
ベンゾイル, アミノ基, ハロゲン原子

n, n' ; 1~3 整数

Y_2, Y_4 ; 水素原子, ニトロ基

(上記の X_1 と X_2 , m と m' , Y_1 と Y_3 , n と n' , Y_2 と Y_4 は同一で
も異なっても良い。)

A^{\oplus} ; アンモニウムイオン, アルカリ金属イオン, 水素イオンの
混合よりなる。]

【請求項9】 該磁性トナーが含有する磁性体が、等方性磁性体であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項10】 該現像剤担持体の被覆層に、個数平均粒径0.3~30 μ mの球状粒子を有することを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項11】 中心線平均粗さ(Ra)で表わされる該現像剤担持体の表面粗度が、0.2~5.0 μ mの範囲であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項12】 該現像剤担持体が静電潜像担持体の周速に対して、100~130%の速度で回転することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 導電性ゴム層を表面層とするローラー状の帯電部材を被帯電体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加する帯電工程を有することを特徴とする

請求項1乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法のごとき方法で形成される静電潜像を現像するための画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されているごとく多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、ついで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー画像を転写した後、熱・圧力などにより転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。また、転写材上に転写されずに感光体上に残ったトナー粒子は、クリー

ニング工程により感光体上より除去される。

【0003】近年、電子写真法を用いた機器は、従来の複写機以外にも、コンピュータの出力用のプリンターなどにも使われ始めた。

【0004】そのため、より高い信頼性が厳しく追及されてきており、それにともない要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければ、より優れた機械が成り立たなくなっている。

【0005】また、現像方法としては、装置の小型化、軽量化、メンテナンスフリーの観点から、一成分現像方法が好ましく用いられる。

【0006】その中でも、トナー担持体と静電潜像担持体とをある一定の間隙において配置し、トナー担持体上に潜像担持体と接触しない磁性トナーの薄層を形成して、さらにトナー担持体と潜像担持体間に交流電界を印加して行う、ジャンピング現像方式（特公昭58-32375号公報等）が好ましく用いられている。

【0007】この方法は、磁性トナーをスリーブ上に極めて薄く塗布することによりスリーブとトナーの接触する機会を増し、十分な摩擦帯電を可能にしたこと、磁力によって磁性トナーを支持、かつ磁石とトナーを相対的に移動させることによりトナー粒子相互の凝集を解くとともにスリーブと十分に摩擦せしめていること、等によって優れた画像が得られるものである。

【0008】また、トナー担持体のトナー薄層が潜像担持体と接触しないため、安価で大量生産が容易な有機感光体を用いた場合でも寿命が長く、高速化にも適応することができる。

【0009】また、乾式現像法に用いられる現像剤担持体としては、例えば、特開昭57-66455号公報に提案されている、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼の如き金属或いは、合金化合物を円筒状に成型し、その表面を電解、ブラスト、やすりの如き手段で、所定の表面粗度になるように処理することが知られている。

【0010】上述のような現像剤担持体は、安価で比較的安定して質の高い画像が得られる反面、現像剤担持体より帯電付与の行われる一成分系現像剤を用いる場合においては、トナー帯電の調整が難しく、現像剤による工夫が種々なされているものの、帯電の不均一性にかかる問題は、完全には解決されていない。

【0011】特開昭61-180267号公報に見られるように、現像剤担持体表面をテクスチャー化剤を含む導電性被覆剤にて被膜、もしくは被覆剤と同材質で現像剤担持体を構成することが提案されている。

【0012】しかしながら、これらの方法においても、一成分系磁性現像剤に対しては十分に解決されていない。

【0013】なぜならば、現像剤中に比較的低抵抗の磁性体のごとき物質を含んでおり、荷電が逃げやすく、帯電が不均一になりやすいこと、現像剤中に高硬度の磁性

体の如き無機物を含んでおり、被膜の磨耗が促進されることにより、画質を安定させることが困難になっているからである。

【0014】以上のような現象は、特開昭52-119651号公報に見られるように、液体もしくはペースト状の塗料にて被覆層を形成させる製造方法において特に顕著である。

【0015】液状もしくはペースト状の場合、顔料が被膜内部を移動可能な時期（指触乾燥期間）があり、現像剤担持体表面は、表面張力、材料の相溶性により、平滑になりやすいことに起因している。

【0016】特開昭60-80876号公報において、該現像剤担持体表面を導電性を有する被膜剤にて被膜もしくは被膜剤と同材質で現像剤担持体を構成することが提案されている。

【0017】しかし、これらの方法においても、耐久枚数に対する画質の安定が充分にはなされていない。耐久試験を進めるに従い、画像濃度が立ち上がる（高くなる）もしくは立ち下がる（低下する）、画像濃度が安定しないことが認められた。

【0018】この原因として、被膜層表面における導電性を有する顔料の突出状態が変化するためと考えられる。

【0019】現像剤担持体が初期状態では材料の表面張力及び材料の相溶性により顔料の突出は比較的少ないが、耐久試験が進むと、現像剤担持体の表層が現像剤により削られ、新たな表面が形成されることによると考えられる。これに対し顔料としてグラファイトのような劈壊性を有する物質にすると、上記現象は軽減されることが認められる。これは、該物質の劈壊性により表面状態が早く安定するためと考えられる。

【0020】しかしながら、グラファイトを添加した場合、次の問題点が発生する。

【0021】（1）グラファイトは、通常、ウロコ片状であるために、粒径平均値が数 μm の材料でも、長軸方向（劈壊面）の方向では、数十 μm の幅を有している。現像剤担持体表面において巨視的に見て導電面（顔料面）と絶縁面（樹脂面）との比が安定した状態においても、微視的（現像剤サイズレベル）に見ると不均一であり、現像剤担持体によるトナーに対する帯電付与能力が不均一となる。これにより局部的にトナーコート層の厚みが増減し、濃度が変化する。

【0022】（2）耐久試験が進むにつれて、グラファイトが現像剤担持体表面から、剥離しやすく、剥離された部分へのトナーの固着現象が起こりやすくなる。

【0023】以上の現象は、被膜層を特開昭52-119651号公報に記載の方法で、液体もしくはペースト状の塗料にて形成する製造方法において特に顕著となる。

【0024】これらの方法においては、液状もしくはペ

ースト状塗料中の顔料が被膜内部を移動可能な時期（指触乾燥時間）があり、現像剤担持体表面は表面張力や材料の相溶性により結着樹脂の面が現れやすくなるためである。

【0025】また、デジタルプリンター及び高細密画像のコピーにおいてトナーに要求される性能のうち最も重要なものに、定着性能がある。

【0026】定着工程に関しては、種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーによる圧着加熱方式である。

【0027】熱ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行うものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができ、高速度電子写真複写機において非常に有効である。しかしながら、上記方法では、熱ローラー表面とトナー像とが熔融状態で加圧下で接触するためにトナー像の一部が定着ローラー表面に付着・転移し、次の被定着シートを汚すことがある（オフセット現象）。熱定着ローラー表面に対してトナーが付着しないようにすることは、熱ローラー定着方式の必須条件の一つとされている。

【0028】また、最近、熱ローラーに代わり、加熱体に対向圧接し、かつ、フィルムを介して記録材を該加熱体に密着させる加圧部材とからなる定着装置が実用化されており、熱効率的にも有利になっているが、トナー表面が熔融するためオフセット現象はさらに生じやすくなり、これを防止することがより必要となっている。

【0029】一方、細密画像の潜像部分では、露光部と非露光部の境界において電気力線が集中し、見かけ上、感光体の表面電位が上がる。特に、デジタルプリンターにおいては、潜像がON-OFFの2値の基本画素により構成されるため、露光部と非露光部との境界部における電気力線の集中が大きく、現像工程において基本画素により構成されたライン潜像に現像される単位面積当たりのトナー量が、通常のアナログ画像上のトナー量より多い。従ってこのような画像の定着においては、今まで以上に定着性、耐オフセット性の良好なトナーが要求されているのが現状である。

【0030】また、プリンターとしての使われ方は、同レベルの複写機の3～5倍のコピー量であり、同時に現像の高耐久性及び高画像安定性も要求されている。

【0031】このように、近年、プリンターに要求される性能はより高度になってきており、トナーによる定着性、高画質安定性などの改良は必要不可欠なものとなってきている。

【0032】これまで、トナー性能の改良のために多く

の検討がなされている。

【0033】例えば、定着ローラー表面にトナーを付着させないために、ローラー表面をフッ素系樹脂等のトナーに対して離型性の優れた材料で形成するとともに、その表面にさらにシリコンオイルなどのオフセット防止用液体を供給して液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。この方法はトナーのオフセットを防止する点で極めて有効なものではあるが、オフセット防止用液体が加熱されることにより臭気を発生し、また、オフセット防止用液体を供給するための装置を必要とするため、複写装置の機構が複雑になるとともに安定性の良い結果を得るために高い精度が要求されるので複写装置が高価なものになるという欠点がある。

【0034】特公昭58-58664号公報、特公昭57-52574号公報等には低分子量ポリアルキレンを用いて加熱ローラーへのオフセットによるトナー付着を防止するのに効果のあるトナーまたは加熱ローラー定着方法が開示されているが、本発明者らの検討の結果、この方法では定着器下ローラー（以下加圧ローラー）の汚れは防止できず、また加熱ローラー定着器が小径で直径40cm以下及び／又は加熱ローラー定着器の線スピードが遅く、150mm/sec未満である場合には効果が小さく、やはりオフセット防止液体の供給が必要である。

【0035】また、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報、特開昭61-138259号公報、特開昭56-87051号公報、特開昭63-188158号公報、特開昭63-113558号公報等にトナー中にワックス類を含有する技術が開示されている。

【0036】しかしながら、これらのワックスにより、耐オフセット性は改良されるが、これらワックスはトナー中に均一に分散されにくく、遊離あるいは偏在したワックスが繰り返し使用後に現像性などに悪影響を与えやすく、未だ改良の余地がある。

【0037】また、特開昭56-16144号公報、特開平2-235069号公報、特開昭63-127254号公報、特開平3-26831号公報、特開昭62-9356号公報、特開平3-72505号公報等に、トナーのバインダー樹脂として、分子量分布に2つのピークを有するものを用いることにより、良好な定着性と耐オフセット性を持たせようとする方法が提案されている。

【0038】しかし、ただ単に分子量分布に2ピークを有するバインダー樹脂を用いただけでは、ある程度の定着性、および耐オフセット性の改善は見られるものの、トナー中のバインダー成分に不均一性を生じ、特定成分の偏在、遊離等が生じやすく、これによってカブリ等の画像汚れ、感光部材などへの融着、フィルミング等の原因ともなる。

【0039】また、帯電工程においては、所謂コロトロン、スコロトロンと呼ばれるコロナ放電を利用した手段が用いられていたが、コロナ放電特に負コロナを生成する際に多量のオゾンが発生することから、電子写真装置にオゾン捕獲のためのフィルタを具備する必要性があり、装置の大型化又はランニングコストがアップするなどの問題点があった。このような問題点を解決するための技術として、ローラー又はブレードなどの帯電部材を感光体表面に接触させることにより、その接触部分近傍に狭い空間を形成し所謂パッションの法則で解釈できるような放電を形成することによりオゾン発生を極力抑えた帯電方法が開発され、例えば、特開昭57-178257号公報、特開昭56-104351号公報、特開昭58-40566号公報、特開昭58-139156号公報、特開昭58-150975号公報で公知技術となっている。

【0040】しかしながら、帯電部材が静電潜像担持体と直接接触しているために、クリーニング工程でクリーニングしきれずにわずかに残ったトナー組成物等とも直接接することとなり、帯電部材自体が汚染・劣化などの障害を生じやすくなってしまっており、このような障害は前述の如き、低温での定着を意図して造られたトナーにおいて顕著であった。

【0041】このように、トナーの性能改良は未だに不十分であり、多くの改良すべき点を有している。

【0042】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を大幅に改良し、どのような環境下においても、長期的に高品位な画像を実現し、高い現像性を示す画像形成方法を提供することにある。

【0043】さらに、本発明の目的は、現像剤担持体汚染の少ない画像形成方法を提供することにある。

【0044】さらに、本発明の目的は、帯電ローラー汚染の少ない画像形成方法を提供することにある。

【0045】さらに、本発明の目的は、定着性と耐オフセット性を向上し、かつ高品位な画像を実現する画像形成方法を提供することにある。

【0046】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、前述の各種問題点を解決し、上述の本発明の目的にかなう画像形成方法を開発すべく鋭意研究する過程で下記の発明に至った。

【0047】すなわち、本発明は、静電潜像担持体に対し隙間をおいて配置された現像剤担持体上に、磁性トナーの層を形成し、現像剤担持体に交流電流を印加しながら、該磁性トナーにより静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、現像剤担持体が基体及び被覆層を少なくとも有し、該基体の中心線平均粗さ(Ra)で表わされる表面粗度が0.02 μ m以上1.5 μ m以

下の範囲であり、該基体表面が該被覆層で被覆されており、該被覆層は、①固体潤滑剤、導電剤、または、固体潤滑剤と導電剤との混合物と、②結着樹脂とを有する被覆剤で形成されており、該磁性トナーは少なくとも、結着樹脂、磁性体及び荷電制御剤を含有し、該結着樹脂が高分子量成分と低分子量成分とを有し、(a)高分子量成分のガラス転移点が、低分子量成分のガラス転移点よりも5~15℃高く、該高分子量成分のゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)による重量平均分子量(Mw)が70万~200万であり、ピーク分子量(PMw)が40万~110万であり、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の値が4.5以下であり、Z平均分子量(Mz)が100万~1000万であり、MIが実質的に0であり、(b)該低分子量成分はMwが4000~30000であり、PMwが5000~25000であり、Mw/Mnの値が4.0以下であり、Mzが6000~50000であり、MIが100以上であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0048】本発明は、一般のトナーを用いるとトナーの帯電量が落ちやすいような高温高湿(32.5℃/90%RH程度)環境下での長期耐久試験においても、上記の如き構成のトナーを用いることによって、帯電付与力が安定し、トナーの帯電量が均一な所望の値となる。

【0049】また、本発明は現像剤担持体の被覆層に固体潤滑剤、又は、導電剤、または固体潤滑剤と導電剤との混合物と、結着樹脂とを含有している現像剤担持体を汚染することを、上記の如き構成のトナーを用いることで防止する。

【0050】また、本発明は帯電ローラーの如き帯電部材の汚染を防止する。

【0051】すなわち、本発明は上述のごとき構成のトナーを用いることによって定着性、耐オフセット性を向上させつつ、現像剤担持体及び帯電ローラー汚染を防ぎ、トナーへの帯電付与性、トナー搬送性を改善する。

【0052】本発明者等は、本発明にかかる画像形成方法が本発明の効果を発揮する理由を下記のように考えている。

【0053】結着樹脂を高分子量成分と低分子量成分とから作ることにより、各々を高度に調節することが可能となる。すなわち、両成分のガラス転移点温度を上記の様に調節することにより、定着性を得る部分とトナー保存性、耐オフセット性、現像性、及び、現像剤担持体・帯電ローラー汚染の防止に寄与する部分を別々に設計することができ、さらに、JIS酸価と全酸価の割合を規定することにより、結着樹脂中の酸基の無水化により閉環サイトを制御し、トナー帯電性の環境安定化を図ることが可能となった。

【0054】また、分子量分布においても、高分子量/低分子量成分を高度に調整することによって、本発明にかなう定着性、耐オフセット性を達成しつつ、現像剤担

持体・帯電ローラー汚染を防止し、安定的な帯電を達成することが可能となる。すなわち、高分子量成分を十分大きなものにすることによって、安定的な帯電性を達成し、高度な耐オフセット性を示し、現像剤担持体・帯電ローラー汚染を防止する。さらに、低分子量成分を現像性に悪影響を与えない範囲で小さくすることにより、優れた定着性を得ることが可能となった。

【0055】これは、本発明の如き被覆層に固体潤滑剤または導電剤または固体潤滑剤と導電剤との混合物と結着樹脂とを有するような現像剤担持体を用いたときに著しく効果を発揮する。該現像剤担持体表面の結着樹脂とトナーの結着樹脂が親和性をもつためにトナーが現像剤担持体表面へ融着現象を起こしやすく、また、被覆層が削られてしまう可能性がある。このためトナーの結着樹脂の分子量・ガラス転移点などの精密な制御が必要となる。

【0056】本発明のトナー結着樹脂の範囲よりも小さな分子量である場合などには、現像剤担持体表面の被覆層へのトナーの融着による汚染が発生する。また、大きな分子量である場合などでは現像剤担持体が過度に削られてしまい画像不良が発生する。

【0057】このように上記の如き構成のトナーを用いることによって、該現像剤担持体と良好なマッチングを示し、優れた長期耐久性と高品質な画像を得ることが可能となった。

【0058】

【発明の実施の形態】本発明で使用する現像剤担持体は、中心線平均粗さ(Ra)で表わされる表面粗度が0.02 μ m以上1.5 μ m以下の範囲である円筒アルミのごとき基体と、該基体表面を被覆する被覆層を有する。該被覆層は固体潤滑剤、導電剤または固体潤滑剤と導電剤の混合物と結着樹脂とを少なくとも含有している。

【0059】該基体の表面粗度がRaで、1.5 μ mを超える場合は、表面荒らしにより基体自身の歪みが発生し、良好な現像性が得られない。

【0060】本発明に用いられる固体潤滑剤としては、グラファイトが好ましい。

【0061】また、本発明に用いられる導電剤は、カーボンブラックが好ましい。

【0062】また、本発明で使用する現像剤担持体の被覆層に、0.3~30 μ mの個数平均粒径を有する球状物質を含有することが好ましい。

【0063】該球状粒子は、例えばグラファイトの劈壊面が平滑になるのを防止するために添加するものであり、特に現像剤担持体の被膜層が摩耗してきた場合でも、一様の表面粗度を保持するために添加するものである。球状粒子の個数平均粒径が0.3 μ m未満では表面粗れの効果がなく、個数平均粒径が30 μ mを超える場合では被膜より突出し、その部分だけ不正現象が起こり

やすく好ましくない。本発明における球状とは、粒子の長径/短径の比が1.0~1.5(好ましくは1.0~1.2)であることである。特に、真球状の粒子が好ましい。

【0064】球状粒子の帯電極性は、現在理由は明らかではないが、正帯電性の物質が画像濃度の点で好ましい。正帯電を示す物質としてはフェノール樹脂、メチルメタクリレート系樹脂(PMMA)、スチレン-ブタジエン系共重合体、含窒素樹脂の如き樹脂化合物;アルミナ、酸化亜鉛の如き金属酸化物が挙げられるが、特にメチルメタクリレート系樹脂(PMMA)が好ましい。

【0065】正帯電性は、通常の帯電測定方法で測定される。例えば球状粒子と鉄粉の如き金属粉とを混合し、ブローオフ法により球状粒子の摩擦帯電量を測定することにより判定される。

【0066】本発明の現像剤担持体上の被覆層に用いる結着樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂の如き樹脂が挙げられる。一般的にトナーに対し正極性に摩擦帯電を付与する樹脂が結着樹脂として好ましく使用できる。

【0067】このうち、熱硬化性樹脂は製造面、耐久性の面より好ましい。トナーの帯電安定性より、フェノール樹脂が最も好ましく用いられる。フェノール樹脂にはフェノールとホルムアルデヒドから生成される純フェノール樹脂、エステルガムと純フェノール系樹脂を組み合わせた変性フェノール樹脂があり、いずれも使用できる。フェノール樹脂は熱硬化反応により、密な三次元の架橋構造を形成するため、他の熱硬化性樹脂(ポリウレタン、ポリアミド等)に比べ非常に硬い塗膜を形成することができるから好ましく用いられる。

【0068】本発明に用いられる現像剤担持体の基体としては、金属及び合金化合物を好ましく使用することができる。さらに非金属の材料も使用することができる。

【0069】ただし、本発明の構成上、現像剤担持体(現像スリーブ)を電極として用いているため、非金属物質、例えばプラスチック成型品を用いる場合には通電できる構成にしておく必要がある。例えば現像剤担持体表面に金属を蒸着により吸着させる、導電性を有する樹脂により構成するなどである。

【0070】本発明に用いられるグラファイトとしては、天然物、人造品のいずれでも使用可能である。

【0071】グラファイトの粒径は、先にも述べたように形状がウロコ片状であり、一概に規定できない。後述するようにサンドミルの如き攪拌手段にて分散する際に形状が変化することにより、グラファイトの粒径の範囲を示すことは困難であるが、本発明においては、グラファイトの長軸方向(劈壊面方向)の幅として100 μ m以下であることが好ましい。

【0072】測定方法としては、試料を直接顕微鏡にて観察する方法が最も好ましい方法である。簡易な方法と

しては、通常の粒度分布計（電気抵抗式、沈降式、遠心式、レーザー散乱式等）により測定を行い最大値を求める方法がある。

【0073】グラファイトの黒鉛化度としては、60%以上であることが好ましい。黒鉛化度が劈壊のしやすさに影響する特性であり、被膜特性における初期状態と、耐久状態との差に影響すると考えられる特性だからである。

【0074】結晶化度の測定方法としては、種々の方法があるがX線回折による評価が一般的であり、再現性がよい。

【0075】本発明に用いられるカーボンブラックとしては、ファーネス型、チャンネル型のいずれも使用可能である。このうち、被膜特性を考慮して、低抵抗の物質が好ましく、特に、 120 kg/cm^2 の加圧下における抵抗値が、 $0.5\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以下のカーボンブラックが好ましい。

【0076】カーボンブラックの添加量Wは、結着樹脂100重量部に対し、式

$$W = \left[\left\{ 100 / (\text{カーボンブラック吸油量}) \right\} \times 100 \right] \times a$$

を満足することが好ましい。但し、カーボンブラック吸油量は試料100gに対するジブチルフタレートの吸油量 $[\text{cc}/100\text{g}]$ （ASTM No. D-2414-79）であり、係数aは0.3~3を示す。数種類のカーボンブラックを併用することも可能であり、その場合の吸油量は、混合物を実測して求める。

【0077】係数aが、0.3未満ではカーボンブラックの添加効果が認められず、係数aが3を超えると被膜硬度が低下して好ましくない。カーボンブラックの添加量は、係数aが0.5~2を満足する添加量がより好ましい。

【0078】次いで、本発明の現像剤担持体の製造方法について述べる。

【0079】本発明に用いる被膜剤は結着樹脂可溶性溶剤、例えばフェノール樹脂に対してはメタノール、プロピルアルコールの如きアルコール系溶媒に固形分として5~50wt%になるように被膜剤の原料を加え、サンドミル、ボールミル、アトライターの如き攪拌機で顔料を分散し、被膜剤原液を得る。この被膜剤原液に対し溶媒を添加し製造方法に見合う固形分に調製し塗工液とする。この塗工液を現像剤担持体基体上に塗布し指触乾燥させた後、加熱もしくは露光により被膜層を硬化させ、現像剤担持体を生成する。塗工方法としては、スプレー法、ディッピング法、ローラーコート法、バーコート法、静電塗装法が用いられる。

【0080】次いで、本発明に用いる各成分の構成比について説明する。以下は特に好ましい範囲である。

【0081】本発明における（グラファイト）／（結着樹脂）の重量比は2/1~1/3の範囲が特に好ましい

結果を与える。2/1より大きい場合、被膜強度の低下が認められ、1/3未満では結着樹脂の影響による現像剤の不正コートが発生する可能性が高いことによる。

【0082】本発明における球状粒子の添加量は結着樹脂の重量を基準にして1~20wt%の範囲で特に好ましい結果を与える。1%未満では球状粒子の添加効果が小さく、20%を超える場合では現像特性に悪影響する場合がある。

【0083】本発明においては、さらに以下の添加物質を被膜に添加してもよい。被膜の抵抗を調整するために導電性物質を添加してもよい。導電性物質としてはアセチレンブラック、オイルブラックの如き導電カーボン；鉄、鉛、スズのごとき金属粉；酸化スズ酸化アンチモン等の如き金属酸化物が挙げられる。その添加量は、添加物質／結着樹脂の比が12/1~1/3の範囲で使用できる。

【0084】トナーの帯電をより安定させるためにトナーに用いられる帯電制御剤を被膜に添加してもよい。例えばニグロシン、4級アンモニウム塩、ホウ酸化合物、リン酸化合物が挙げられる。いずれの場合においても、本発明での0.3~30 μm の粒径の球状粒子を添加することにより安定した現像剤担持体表面を保持することができる。

【0085】本発明における現像剤担持体表面の粗度は、中心線平均粗さ（Ra）で、0.2~5.0 μm であることが好ましい。粗度が0.2 μm 未満では担持能力が低下し現像濃度が低下するなど好ましくない。また、5.0 μm を超える場合では現像剤コート層が厚くなり飛散、不正現像が目立つようになり好ましくない。

【0086】本発明において、中心線平均粗さ（Ra）はJIS表面粗さ（B0601）に基づいて、表面粗さ測定器（サーフコーダSE-30H、株式会社小坂研究所）を用いて測定される。具体的には、中心線平均粗さ（Ra）は、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さ $t2.5\text{ mm}$ の部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸、粗さ曲線を $y=f(x)$ で表わした時、次の式によって求められる値をマイクロメートル（ μm ）で表わしたものをいう。

【0087】

【数1】

$$Ra = \frac{1}{t} \int_0^t |f(x)| dx$$

【0088】現像剤担持体表面より現像剤の離型を促進するために、表面エネルギーの低い物質を添加してもよい。例えば、フッ素化合物、窒化ホウ素、グラファイト等が挙げられる。

【0089】本発明においては、現像剤担持体が静電潜像担持体の周速に対して、100~130%の速度で回転することが好ましい。

【0090】100%未満の速度では、現像剤担持体が

静電潜像担持体の速度よりも遅いこととなり、現像するのに十分なトナー量を供給することができない。また、130%を超える速度の場合には、現像剤担持体によって必要以上のストレスがトナーに掛かり、トナーの劣化を著しく早めることとなり、また、現像剤担持体自身に対しても汚染・表面削れ等の障害を生じやすくなり、画像に不具合を生じる。

【0091】本発明において好ましく用いられる帯電装置としては、導電性ゴム層を有するローラー状の帯電部材を被帯電体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加する帯電工程を有するものである。

【0092】本発明の画像形成方法に適用可能な接触帯電工程について具体的に説明する。

【0093】図1は、本発明に係る接触帯電工程を行う接触帯電装置の一実施例を示す概略構成図である。図中、1は被帯電体である感光体ドラムであり、アルミニウム製のドラム基体1aの外周面に感光体層である有機光導電体(OPC)1bを形成してなるもので矢印方向に所定の速度で回転する。本実施例において、感光体ドラム1は外径24mmφである。2は感光体ドラム1に所定圧力をもって接触させた帯電部材である帯電ローラーであり、金属芯金2aに導電性ゴム層2bを設け、さらにその周面に離型製被膜である表面層2cを設けた。本実施例では帯電ローラー2の外径は12mmφであり、帯電ローラー2の硬度は54.5°(ASKERC)とした。Eはこの帯電ローラー2に電圧を印加する電源部で所定の電圧を帯電ローラー2の芯金2aに供給する。図1においてEは直流電圧を示しているが、直流電圧に交流電圧を重ねたものでもよい。

【0094】本発明における導電性ゴム層に用いられる樹脂材料としては、例えば、ポリエーテルウレタン、EPDM・EPT・EPM・NBR・BR・CR等の合成ゴム、天然ゴム等の熱硬化性エラストマー、また塩化ビ*

試料 : 5~20mg、好ましくは10mg

温度曲線 : 昇温I (20℃→180℃、昇温速度10℃/min.)

降温I (180℃→10℃、降温速度10℃/min.)

昇温II (10℃→180℃、昇温速度10℃/min.)

昇温IIで測定されるTgを測定値とする。

測定法 : 試料をアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用いる。吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点をガラス転移点Tgとした。

【0102】本発明のJIS酸価の測定はJIS K0670に準じて測定する。

【0103】サンプル2~10gを200~300mlの三角フラスコに秤量し、エタノール：トルエン=1：2の混合溶媒約50ml加えて樹脂を溶解する。溶解性が悪いようであれば少量のアセトンを加えてもよい。フェノールフタレイン指示薬を用い、あらかじめ標定されたN/10苛性カリエタノール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量から次の計算式でJIS酸価を求め

* ニル・酢酸ビニル・ポリエステル・PVA等の熱可塑性エラストマー等が単独又は組み合わせて用いられる。

【0095】次に、本発明にかかる現像剤について説明する。

【0096】本発明において、樹脂及びワックスの分子量分布はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によってそれぞれ次の条件で測定される。

【0097】(樹脂のGPC測定条件)

装置 : GPC-150C(ウォーターズ社製)

カラム : KF801~7(SHODEX社製)の7連

温度 : 40℃

溶媒 : THF(テトラヒドロフラン)

流速 : 1.0ml/min.

試料 : 濃度0.05~0.6重量%の試料を0.1ml

注入

【0098】(ワックスのGPC測定条件)

装置 : GPC-150C(ウォーターズ社製)

カラム : GMH-HT(東ソー社製)の2連

温度 : 135℃

溶媒 : o-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール添加)

流速 : 1.0ml/min.

試料 : 濃度0.15重量%の試料を0.4ml注入

【0099】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリステレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。更に、ワックスの分子量は、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式で換算することによって算出される。

【0100】本発明において樹脂のガラス転移点Tgは示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用い、下記の条件にて測定した。

【0101】

試料 : 5~20mg、好ましくは10mg

温度曲線 : 昇温I (20℃→180℃、昇温速度10℃/min.)

降温I (180℃→10℃、降温速度10℃/min.)

昇温II (10℃→180℃、昇温速度10℃/min.)

昇温IIで測定されるTgを測定値とする。

測定法 : 試料をアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用いる。吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点をガラス転移点Tgとした。

る。

【0104】JIS酸価=KOH(ml数)×N×56.1/試料重量

(但し、NはN/10 KOHのファクター)

【0105】本発明の全酸価の測定は次のように行なった。

【0106】サンプル2gを200mlの三角フラスコに秤量し、ピリジン60ml、4-ジメチルアミノピリジン20mgを加え、攪拌溶解させ、イオン交換水5m

50

1を加えて、オイルバス（100℃）で、1時間加熱還流する。室温まで冷却後、N/10苛性カリTHF溶液でフェノールフタレイン指示薬を用いて滴定し、THFカリ液の消費量から次の計算式で全酸価を求める。

【0107】

全酸価 = KOH (ml数) × N × 5.61 / 試料重量
(但し、NはN/10 KOHのファクター)

【0108】本発明の軟化点は、環球法 (JIS K2406) で測定する。

【0109】内径15.9mm、深さ6.4mmの真鍮製のリングに試験片を融解して流し込むか、打抜くか、*

測定温度 : 125℃

荷重 : 高分子量成分及び結着樹脂の時…10kg

低分子量成分の時…2160g

試料充填量 : 5～10g

【0112】本発明にかかる樹脂組成物は、高分子量成分と低分子量成分よりなる。

【0113】該高分子量成分は、GPCにより測定される分子量分布において、Mwが70万～200万、好ましくは80万～170万、PMwが40万～110万、Mzが100万～1000万、好ましくは150万～1000万である。この範囲より低分子量では充分な耐オフセット性能が得られず、混練時にも充分な粘度が得られないため、分散不良となり、帯電性が不均一となってカブリやすくなる。特に、Mzは分子量の高分子側への拡がりを表わしているが、Mzがこの範囲より小さいならば、耐高温オフセット性に弊害を生じる。また、この範囲よりも高分子量のものは、製造が困難であり、また、定着阻害因子となる。Mw/Mnは、4.5以下、好ましくは3.0以下である。4.5を超えるならば、分子量分布がブロードとなってしまい、定着を阻害するような超高分子量成分、もしくは、耐オフセット性能に対し、悪化をもたらす成分を含むこととなり、定着・耐オフセット性能に対し十分な性能が得られない。また、MIは実質的に0であることが好ましい。MIがこの範囲以上ならば、混練時に充分な粘度が得られず、トナー構成成分の分散が不十分となる。

【0114】該低分子量成分は、GPCにより測定される分子量分布において、Mwが4000～30000、好ましくは6000～27000、PMwが5000～25000、好ましくは6000～24000、Mzが6000～50000、好ましくは6000～40000である。この範囲より低分子量では安定した帯電性能を得ることが困難となり、画質の低下を引き起こす。また、この範囲よりも高分子量では、定着性を著しく阻害してしまう。また、Mw/Mnは、4.0以下、好ましくは3.0以下である。4.0を超える場合には、分子量分布がブロードとなり、分子量の大きい成分によって定着時のトナーの溶融が緩慢となり、迅速溶融を達成することが困難となる。また、MIは100以上であるこ

*または成型するかなどによってはめ込み、その中心上に直径9.53mm、重量3.5±0.5gの鋼球を載せて、これを溶液中に入れ液温を5℃/分で上昇させる。試験片が軟化するに従って鋼球は降下し、これがリング下端から25.4mm下のプレート表面に接触するようになった時の温度を軟化点とする。

【0110】本発明のメルトインデックス (MI) は、JIS K7210記載の装置を用いて、下記測定条件した、手動切り取り法で測定を行う。この時、測定値は10分値に換算する。

【0111】

とが好ましい。MIがこの範囲未満ならば、高分子量成分とのブレンド時に、高/低分子量成分が分離しやすくなる。

【0115】これらの高分子量成分と低分子量成分を有す結着樹脂はGPCにより測定される分子量分布において、Mwが15万～30万であり、Mzが100万～1000万であることが好ましい。分子量がこの範囲以下であるならば、混練時に充分な混合が達成されず、トナー構成成分の分散を高度に達成することが困難となり、安定した帯電性能を得ることが困難となる。また、分子量がこの範囲よりも大きいものは、バインダー製造上も困難であるばかりではなく、トナー製造上、粉碎性が著しく悪化する。また、Mw/Mnが、20～65であることが好ましい。20未満ならば、定着・耐オフセット性能に対し、充分な温度領域を確保することが困難となり、また、65を超えるならば、分子量がブロードとなり、定着阻害成分を含み、充分な定着性能を得ることが困難となる。さらに、MIが5～20であることが好ましい。5未満では、迅速な定着を達成することが困難となり、また、20を超えるならば、高度に定着性と耐オフセット性を満足することはできない。また、軟化点温度が145℃～165℃であることが好ましい。この範囲内にあることにより、混練時に充分な粘度が得られ、トナー構成成分の分散が良好となり、その結果、安定した帯電性能を得ることができるからである。

【0116】本発明にかかる樹脂組成物は、該高分子量と該低分子量のガラス転移点Tgの差が5～15℃である。特に、高分子量成分のTgが低分子量成分のTgよりも5～15℃高いことが好ましい。Tgの差が5℃未満ならば、定着性を高度に達成するために低いTgと成らざるを得ず、環境安定的な帯電特性を維持しつつ、高度な定着性を達成することが困難である。15℃よりも大きいならばトナーの保存性と定着性を同時に満足することができない。特に、高分子量成分のTgが高いことによって結着樹脂成分を堅牢なものとすることができ、

安定的な帯電性を得ることができ、カブリのない高品位な画像を提供することができる。

【0117】さらに、本発明にかかる樹脂組成物はカルボキシル基の如き酸基を有する成分をJIS酸価が0.1～1.0となるように含む。さらにこの時、JIS酸価と、樹脂を加水分解して得られる全酸価の比が、0.2～0.7であることが好ましい。0.2未満では、酸無水物基が多く存在し、帯電付与能力が電荷放出に打ち勝ってしまい、チャージアップしやすくなり、低温低湿環境下ではカブリなどの弊害をもたらす。また、0.7を

10 超える場合では、カルボキシル基が帯電付与能力とともに電荷放出に働き、弱い帯電性しか持つことができず、さらにはカルボキシル基が親水性基として働くため、空気中の水分の影響を受けやすくなり、高湿下の帯電能力に弊害を生じる。

【0118】本発明に使用される結着樹脂の種類としては、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。また、架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。

【0119】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル、等のような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のようなビニルエステル

類、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは組み合わせて用いられる。ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物、；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として使用できる。

【0120】本発明にかかる樹脂組成物の高分子量成分の合成方法としては、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

20 【0121】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体（モノマー）を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相（重合体と単量体からなる油相）と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果、重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び、重合生成物が微粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加剤との混合が容易であることなどの理由から、トナー用バインダー樹脂の製造法として有利な点がある。

30 【0122】しかし、添加した乳化剤のため生成重合体が不純になりやすく、重合体を取り出すには塩析等の操作が必要で、この不便を避けるためには懸濁重合が好都合である。

【0123】懸濁重合においては、水系溶媒100重量部に対して、モノマー100重量部以下（好ましくは10～90重量部）で行うのがよい。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、水系溶媒に対するモノマー重などで適当量があるが、一般に水系溶媒100重量部に対して、0.05～1重量部で用いられる。重合温度は50～95℃が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択すべきである。

40 【0124】一方、本発明にかかる結着樹脂の低分子量成分の合成法としては、公知の方法を用いることができる。しかし、塊状重合法では、高温で重合させて停止反応速度を早めることで低分子量の重合体を得ることもで

きるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。その点、溶液重合法では溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また開始剤量や反応温度を調節することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることができ、本発明で用いる樹脂組成物のなかで低分子量体を得るときには好ましい。なかでも、酸成分や分子量を高度に調節するために、例えば、分子量と組成の異なる重合体を混合して低分子量重合体を得る方法や、組成の異なるモノマー類を後添加する方法などを用いることができる。

【0125】溶液重合で用いる溶媒としては、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコール、ベンゼン等が用いられる。スチレンモノマー混合物の場合はキシレン、トルエン又はクメンが好ましい。重合生成するポリマーによって適宜選択される。

【0126】本発明で用いられるワックスは、パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロボシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物を含む。

【0127】本発明で好ましく用いられるワックスは、下記一般式で表わされる。

【0128】 $R-Y$

(R :炭化水素基、 Y :水酸基、カルボキシル基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホン基を示す。 $R-Y$ のGPCによる重量平均分子量(M_w)が3000以下である。)

【0129】具体的な化合物例としては、

(A) $CH_3(CH_2)_nCH_2OH$ (n =約20~約300)

(B) $CH_3(CH_2)_nCH_2COOH$ (n =約20~約300)

(C) $CH_3(CH_2)_nCH_2OCH(CH_2)_mCH_3$ (n =約20~約200、 m =0~約100)

等を挙げることができる。これらの化合物は、(A)化合物の誘導体であり、主鎖は直鎖状の飽和炭化水素である。化合物(A)から誘導される化合物であれば上記例に示した以外のものでも使用できる。上記ワックスを用

いることにより、本発明のトナーは低温での定着性及び高温での耐オフセット性を高度に満足することが可能である。

【0130】上記化合物のなかでも特に(A)式

(A) $CH_3(CH_2)_nCH_2OH$ (n =約20~約300)

で表わされる高分子アルコールを主成分として用いた場合が好ましい。上記ワックスは滑り性がよく、特に耐オフセット性に優れている。

10 【0131】これらのワックスは結着樹脂100重量部に対し、0.5重量部以上20重量部以下で用いられることが好ましい。

【0132】本発明においては、現像剤に負荷電制御剤を添加して負荷電性現像剤とすることがより好ましい。

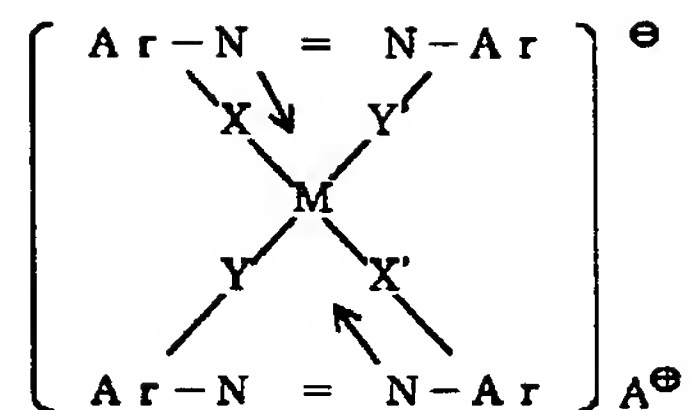
【0133】負荷電制御剤の具体例としては、特公昭41-20153号公報、同42-27596号公報、同44-6397号公報、同45-26478号公報など記載されているモノアゾ染料の金属錯体、さらには特開昭50-133338号公報に記載されているニトロアミン酸及びその塩或いはC. I. 14645などの染料、特公昭55-42752号公報、特公昭58-41508号公報、特公昭58-7384号公報、特公昭59-7385号公報などに記載されているサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸のZn, Al, Co, Cr, Fe等の金属錯体、スルホン化した銅フタロシアニン顔料、ニトロ基、ハロゲンを導入したスチレンオリゴマー、塩素化パラフィン等を挙げることができる。特に分散性の面などから、一般式[I]で表わされるアゾ系金属錯体や一般式[II]で表わされる塩基性有機酸金属錯体が好ましい。

30 【0134】Zn, Al, Co, Cr, Fe等の金属錯体、スルホン化した銅フタロシアニン顔料、ニトロ基、ハロゲンを導入したスチレンオリゴマー、塩素化パラフィン等を挙げることができる。特に分散性の面などから、一般式[I]で表わされるアゾ系金属錯体や一般式[II]で表わされる塩基性有機酸金属錯体が好ましい。

【0135】

【化5】

一般式 [I]

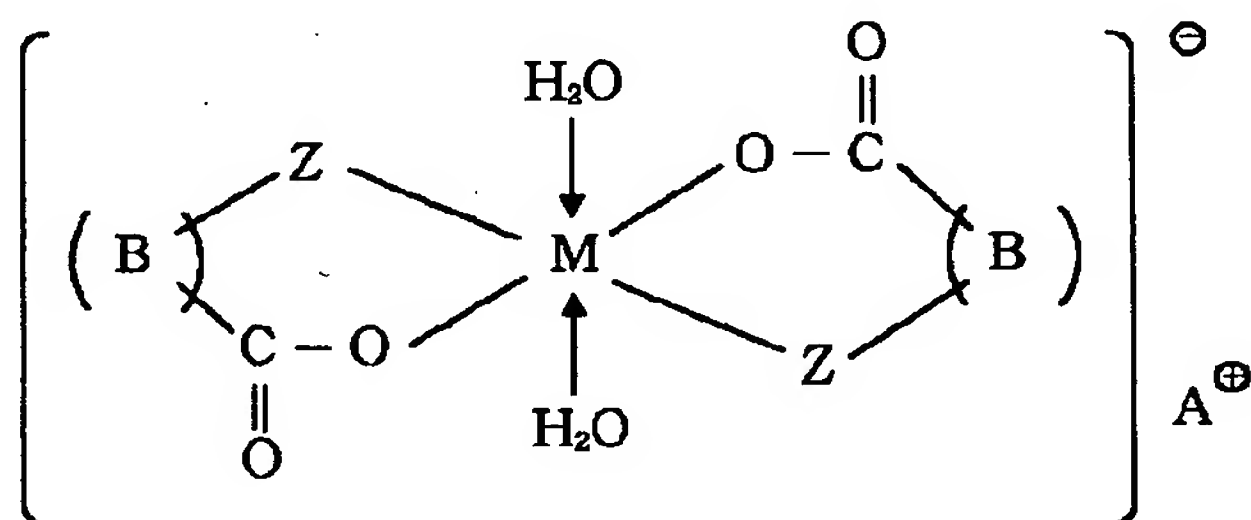


[式中、Mは配位中心金属を表わし、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti, Al等があげられる。Arはアリール基であり、フェニル基、ナフチル基等があげられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシ基、アニリド基及び炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基がある。X, X', Y, Y' は-O-, -CO-, -NH-, -NR- (Rは炭素数1～4のアルキル基) である。A[⊕] は水素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンまたは脂肪族アンモニウムイオンを示す。]

【0136】

* * 【化6】

[II]



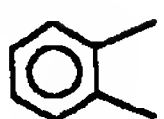
【0137】



【化7】

29

30

[式中、Mは配位中心金属を表わし、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti,

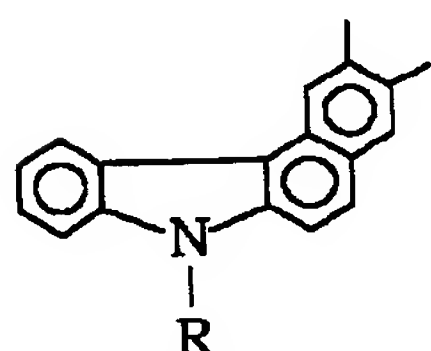
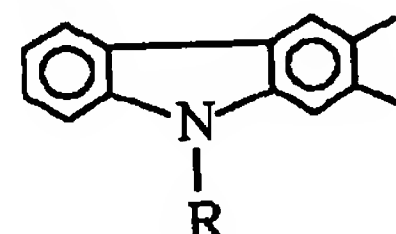
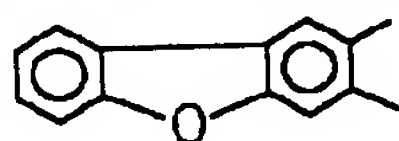
A1等が挙げられる。Bは、 (アルキル基等の置換基を有して

いてもよい), , ,

, 


(Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基)

及び



(Rは、水素原子、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル又は

アルケニル基) を表わす。A[⊕]は水素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、または脂肪族アンモニウムイオンを示す。

Zは-O-或いは  -O-である。]

【0138】そのうちでも、式【I】で表わされるアゾ系金属錯体がより好ましい。

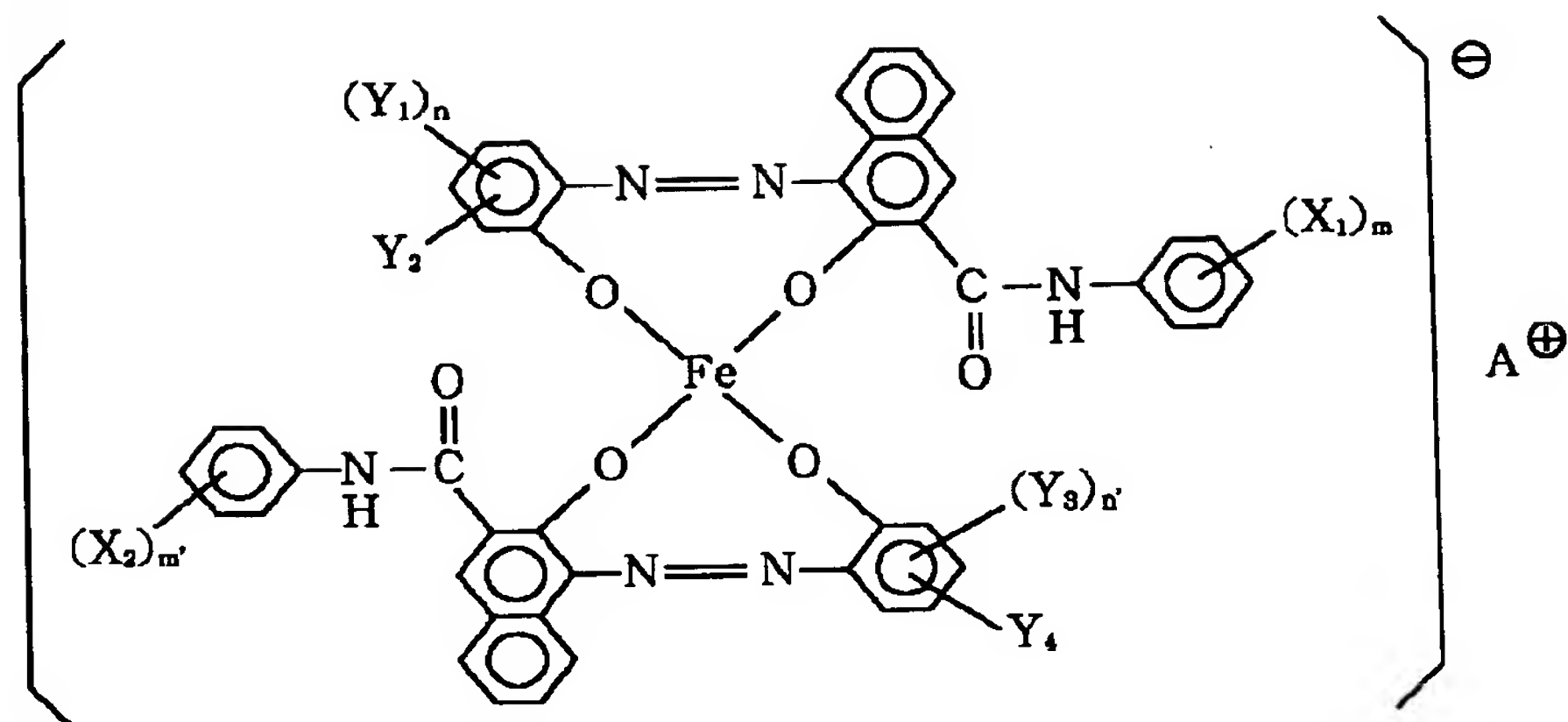
【0139】とりわけ、下記式【III】で表されるア

ゾ系鉄錯体が最も好ましい。

30 【0140】

【化8】

[III]



[式中、 X_1 , X_2 ; 水素原子, 低級アルキル基, 低級アルコキシ基,
ニトロ基, ハロゲン原子

m, m' ; 1~3 整数

Y_1, Y_3 ; 水素原子, $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル, アルケニル, スルホン
アミド, メシル, スルホン酸, カルボキシエステル,
ヒドロキシ, $C_1 \sim C_{18}$ のアルコキシ, アセチルアミノ,
ベンゾイル, アミノ基, ハロゲン原子

n, n' ; 1~3 整数

Y_2, Y_4 ; 水素原子, ニトロ基

(上記の X_1 と X_2 , m と m' , Y_1 と Y_3 , n と n' , Y_2 と Y_4 は同一で
も異なっても良い。)

A^{\oplus} ; アンモニウムイオン, アルカリ金属イオン, 水素イオンの
混合よりなる。]

【0141】上記荷電制御剤の含有量はトナー結着樹脂
100重量部に対し0.1~5重量部が好ましく、特に
0.2~3重量部が好ましい。荷電制御剤の割合が過大
の場合にはトナーの流動性が悪化し、カブリが生じやす
く、一方、過小のときには十分な帯電量が得られにく
い。

【0142】本発明にかかるトナーは、磁性材料を含有
した磁性トナーとして用いられることが好ましい。使用
できる磁性材料としては、鉄、コバルト、ニッケル、
銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、ケイ素な
どの元素を含む金属酸化物などがある。これら磁性粒子
は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは1~
20 m^2/g 、特に2.5~12 m^2/g 、更にモース硬
度が5~7の磁性粉が好ましい。磁性体の形状として
は、8面体、6面体、球形、針状、鱗片状などがある
が、8面体、6面体、球形等の異方性の少ないものが好
ましい。等方性の形状を有するものは、本発明のバイン

ダーの如き、低分子量成分と高分子量成分を有するバイ
ンダーに対しても、良好な分散を達成することができる
からである。磁性体の平均粒径としては0.05~1.
0 μm が好ましく、さらに好ましくは0.1~0.6 μm
、さらには0.1~0.4 μm が好ましい。

【0143】磁性体量は結着樹脂100重量部に対し6
0~200重量部、特に70~150重量部が好まし
い。60重量部未満では搬送性が不十分で現像剤担持体
上の現像剤層にむらが生じ画像むらとなる傾向であり、
さらに現像剤トリボの上昇に起因する画像濃度の低下が
生じ易い傾向であった。

【0144】また、本発明の静電荷像現像用トナーに
は、環境安定性、帯電安定性、現像性、流動性、保存性
向上のため、無機微粉体または疎水性無機微粉体が混合
されることが好ましい。例えば、シリカ微粉末、酸化チ
タン微粉末又はそれらの疎水化物が挙げられる。それら
は、単独あるいは併用して用いることが好ましい。

【0145】シリカ微粉体はケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} 等の製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等、他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0146】さらにシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0147】疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルククロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルククロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルククロルシラン、ブロムメチルジメチルククロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 β -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルククロルシラン、トリオルガノシランメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン及び1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のケイ素原子に結合した水酸基を含有したジメチルポリシロキサン等が挙げられる。

【0148】有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ30～1,000センチストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が好ましい。

【0149】シリコンオイル処理の方法は例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直

接混合しても良いし、ベースとなるシリカヘシリコンオイルを噴射する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して作製しても良い。

【0150】本発明の静電荷像現像用トナーには、必要に応じてシリカ微粉体又は酸化チタン微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。

【0151】例えば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子である。

【0152】例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。或いは酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。或いは例えば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、或いは例えばカーボンプラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、また逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0153】トナーと混合される樹脂微粒子または無機微粉体または疎水性無機微粉体等は、磁性トナー100重量部に対して0.1～5重量部（好ましくは、0.1～3重量部）使用するのが良い。

【0154】本発明の静電荷像現像用トナーは、トナー構成材料をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉し、冷却固化後粉砕及び厳密な分級をおこなうことにより生成することができる。

【0155】

【実施例】以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0156】〔樹脂製造例〕

〔高分子量重合体の合成例〕

高分子量重合体(H-1)の合成

(高分子量重合体(H-1-1)の合成) 4ツ口フラスコに脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン75重量部、アクリル酸-n-ブチル15重量部、マレイン酸モノブチル10重量部、ジビニルベンゼン0.001重量部、及び、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン(半減期10時間温度92℃)0.1重量部の溶液の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

【0157】フラスコ内を充分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間保持し、重合を完了した。これを濾別し、水洗、乾燥

し、高分子量重合体(H-1-1)を得た。

【0158】(高分子量重合体(H-1-2)の合成) スチレン78重量部、アクリル酸-n-ブチル18重量部、マレイン酸モノブチル4重量部、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.2重量部以外は、高分子量重合体(H-1-1)と同様にして高分子量重合体(H-1-2)を得た。

【0159】上記高分子量重合体(H-1-1)と等量の高分子量重合体(H-1-2)をキシレン100重量部に投入し、昇温して還流下で攪拌し、3時間保持した後、有機溶剤を留去し、高分子量重合体(H-1)を得た。

【0160】該高分子量重合体(H-1)を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=93万、PMw=85万、Mw/Mn=2.5、Mz=240万、MI=0、Tg=73℃であった。

【0161】高分子量重合体(H-2)の合成

(高分子量重合体(H-2-1)の合成) スチレン70重量部、アクリル酸-n-ブチル28重量部、マレイン酸モノブチル8重量部、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.13重量部以外は高分子量重合体(H-1-1)と同様にして高分子量重合体(H-2-1)を得た。

【0162】(高分子量重合体(H-2-2)の合成) スチレン80重量部、アクリル酸-n-ブチル18重量部、マレイン酸モノブチル2重量部、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.2重量部以外は、高分子量重合体(H-1-1)と同様にして高分子量重合体(H-2-2)を得た。

【0163】上記高分子量重合体(H-2-1)と等量の高分子量重合体(H-2-2)をキシレン100重量部に投入し、昇温して還流下で攪拌し、3時間保持した後、有機溶剤を留去し、高分子量重合体(H-2)を得た。

【0164】該高分子量重合体(H-2)を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=76万、PMw=57万、Mw/Mn=2.2、Mz=144万、MI=0、Tg=68℃であった。

【0165】高分子量重合体(H-3)の合成

(高分子量重合体(H-3-1)の合成) スチレン72重量部、アクリル酸-n-ブチル20重量部、マレイン酸モノブチル8重量部、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.11重量部以外は、高分子量重合体(H-1-1)と同様にして高分子量重合体(H-3-1)を得た。

【0166】(高分子量重合体(H-3-2)の合成) スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル21重量部、マレイン酸モノブチル2重量部、2,2-ビス

(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.2重量部以外は、高分子量重合体(H-1-1)と同様にして高分子量重合体(H-3-2)を得た。

【0167】上記高分子量重合体(H-3-1)と等量の高分子量重合体(H-3-2)をキシレン100重量部に投入し、昇温して還流下で攪拌し、3時間保持した後、有機溶剤を留去し、高分子量重合体(H-3)を得た。

【0168】該高分子量重合体(H-3)を分析したところ、Mw=80万、PMw=69万、Mw/Mn=3.3、Mz=180万、MI=0、Tg=75℃であった。

【0169】(高分子量重合体の比較合成例)

高分子量重合体(H-4)の合成

スチレン66重量部、アクリル酸-n-ブチル30重量部、マレイン酸モノブチル4重量部、ジビニルベンゼン0.001重量部、及び、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.33重量部とした以外は、高分子量重合体(H-1-1)と同様に重合した。

【0170】該高分子量重合体(H-4)を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=49万、PMw=29万、Mw/Mn=2.9、Mz=98万、MI=0.2、Tg=56℃であった。

【0171】(低分子量重合体の合成例)

低分子量重合体(L-1)の合成

(低分子量重合体(L-1-1)の合成) 4ツ口フラスコ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、昇温して還流させる。

【0172】この還流下で、スチレン85重量部、アクリル酸-n-ブチル14.8重量部、マレイン酸モノブチル0.2重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド3重量部の混合液を4時間かけて滴下後、2時間保持し重合を完了し、低分子量重合体(L-1-1)溶液を得た。

【0173】(低分子量重合体(L-1-2)の合成) スチレン87重量部、アクリル酸-n-ブチル13重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部とし、また、マレイン酸モノブチルを含まない以外は、低分子量重合体(L-1-1)と同様に重合を行い、低分子量重合体(L-1-2)溶液を得た。

【0174】上記低分子量重合体(L-1-1)溶液90重量部と低分子量重合体(L-1-2)溶液10重量部を混合し、昇温して還流下で攪拌し、3時間保持した後、有機溶剤を留去し、低分子量重合体(L-1)溶液を得た。

【0175】この重合体溶液の一部をサンプリングし、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-1)の分析を行なったところ、Mw=10900、PMw=

8800、 $M_w/M_n=2.3$ 、 $M_z=16200$ 、 $MI=124$ 、 $T_g=62^\circ\text{C}$ であった。

【0176】低分子量重合体(L-2)の合成

(低分子量重合体(L-2-1)の合成) スチレン90.3重量部、アクリル酸-n-ブチル9.4重量部、マレイン酸モノブチル0.3重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド4重量部とした以外は、低分子量重合体(L-1-1)と同様に重合を行い、低分子量重合体(L-2-1)溶液を得た。

【0177】(低分子量重合体(L-2-2)の合成) スチレン87重量部、アクリル酸-n-ブチル13重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド5重量部とし、また、マレイン酸モノブチルを含まない以外は、低分子量重合体(L-1-1)と同様に重合を行い、低分子量重合体(L-2-2)溶液を得た。

【0178】上記低分子量重合体(L-2-1)溶液95重量部と低分子量重合体(L-2-2)溶液5重量部を混合し、昇温して還流下で攪拌し、3時間保持した後、有機溶剤を留去し、低分子量重合体(L-1)溶液を得た。

【0179】この重合体溶液の一部をサンプリングし、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-2)の分析を行なったところ、 $M_w=6400$ 、 $PM_w=5000$ 、 $M_w/M_n=2.5$ 、 $M_z=10000$ 、 $MI=162$ 、 $T_g=59^\circ\text{C}$ であった。

【0180】低分子量重合体(L-3)の合成

(低分子量重合体(L-3-1)の合成) スチレン88重量部、アクリル酸-n-ブチル11.7重量部、マレイン酸モノブチル0.3重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部とした以外は、低分子量重合体(L-1-1)と同様に重合を行い、低分子量重合体(L-3-1)溶液を得た。

*

高分子量重合体(H成分)の分析結果

合成例及び比較合成例の高分子量重合体NO.	M_w	PM_w	M_w/M_n	M_z	MI	T_g
H-1	93万	85万	2.5	240万	0	73℃
H-2	76万	57万	2.2	144万	0	68℃
H-3	80万	69万	3.3	180万	0	75℃
H-4	49万	29万	2.9	98万	0.2	56℃

【0188】

*【0181】(低分子量重合体(L-3-2)の合成) スチレン87重量部、アクリル酸-n-ブチル13重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド1.8重量部とし、また、マレイン酸モノブチルを含まない以外は、低分子量重合体(L-1-1)と同様に重合を行い、低分子量重合体(L-3-2)溶液を得た。

【0182】上記低分子量重合体(L-3-1)溶液と等量の低分子量重合体(L-3-2)溶液を混合し、昇温して還流下で攪拌し、3時間保持した後、有機溶剤を留去し、低分子量重合体(L-3)溶液を得た。

【0183】この重合体溶液の一部をサンプリングし、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-3)の分析を行なったところ、 $M_w=14800$ 、 $PM_w=12100$ 、 $M_w/M_n=2.9$ 、 $M_z=25500$ 、 $MI=102$ 、 $T_g=65^\circ\text{C}$ であった。

【0184】(低分子量重合体の比較合成例)

低分子量重合体(L-4)の合成

スチレン91.8重量部、アクリル酸-n-ブチル8重量部、マレイン酸モノブチル0.2重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド6重量部とした以外は、低分子量重合体(L-1)と同様に重合を行い、低分子量重合体(L-4)溶液を得た。

【0185】この重合体溶液の一部をサンプリングし、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-4)の分析を行なったところ、 $M_w=4100$ 、 $PM_w=4100$ 、 $M_w/M_n=2.2$ 、 $M_z=8900$ 、 $MI=190$ 、 $T_g=56^\circ\text{C}$ であった。

【0186】以上の高分子量重合体及び低分子量重合体を表1及び表2にまとめて示す。

【0187】

【表1】

【表2】

低分子量重合体（L成分）の分析結果

合成例及び比較合成例の低分子量重合体 NO.	Mw	PMw	Mw/Mn	Mz	MI	Tg
L-1	10900	8800	2.3	16200	124	62℃
L-2	6400	5000	2.5	10000	162	59℃
L-3	14800	12100	2.9	25500	102	65℃
L-4	4100	4100	2.2	8900	190	56℃

【0189】次に、表3に示すような割合で高分子量重合体と低分子量重合体を混合した。方法は、キシレン100重量部に、高分子量重合体と低分子量重合体の合計が100重量部となるようにして投入し、昇温して還流

*得られた樹脂を冷却、固化後、粉碎してトナー用樹脂組成物を得た。このようにして得られたトナー用樹脂組成物を分析した結果を表3に記す。

【0190】

【表3】

トナー用バインダーの分析結果

実施例及び比較例に用いたバインダー	H成分	L成分	L/H	Mw	Mw/Mn	Mz	MI	軟化点	Tg(H)-Tg(L)	JIS酸価	全酸価	比
B-1	H-1	L-1	72/28	27万	57	215万	9.0	157℃	11℃	4.7	7.1	0.66
B-2	H-2	L-2	76/24	18万	49	136万	16.1	146℃	9℃	2.6	4.6	0.57
B-3	H-3	L-3	65/35	28万	48	177万	5.2	164℃	10℃	5.0	8.0	0.63
B-4	H-1	L-4	72/28	22万	42	201万	24.0	141℃	17℃	3.1	6.0	0.52
B-5	H-4	L-4	75/25	15万	50	89万	33.2	134℃	0℃	2.8	4.2	0.67

【0191】【実施例1～5並びに比較例1～3】
（トナー製造例）トナー化は、以下のように行った。

【0192】すなわち、上記樹脂組成物（B-1）～（B-5）及び（L-1）を各々100重量部、次に示される磁性酸化鉄100重量部、同じく次に示される低分子量ワックス7重量部及び、荷電制御剤1.8重量部を予め均一に混合し、これを120℃に加熱された二軸エクストルuderで熔融混練した。この混練物を冷却

後、ハンマーミルで粗粉碎し、更に、ジェットミルで微

粉碎後、得られた粉碎物を風力分級し、重量平均径6.8μmの分級粉とした。

【0193】これらの分級粉100重量部に対して、1.2重量部の疎水性シリカ微粉体を乾式混合して、トナー及び比較用トナーを得た。

【0194】表4に実施例1～5及び比較例1～3に用いるトナーの原材料をまとめて記す。

【0195】

【表4】

トナー処方及び現像スリーブ一覧

	トナー	バインダー	低分子量ワックス	荷電制御剤	磁性体	現像スリーブ
実施例1	T-1	B-1	W-1*	モノアノ系鉄錯体*	球状磁性体	A
実施例2	T-2	B-2	W-1	モノアノ系鉄錯体*	球状磁性体	A
実施例3	T-3	B-3	W-2*	モノアノ系鉄錯体*	球状磁性体	B
実施例4	T-4	B-1	W-3*	モノアノ系鉄錯体*	八面体型磁性体	C
実施例5	T-5	B-1	W-1	ポリアノ系鉄錯体*	針状磁性体	D
比較例1	T-6	B-4	W-1	モノアノ系鉄錯体*	球状磁性体	E
比較例2	T-7	B-5	W-3	モノアノ系鉄錯体*	球状磁性体	E
比較例3	T-8	L-1	W-1	モノアノ系鉄錯体*	球状磁性体	A

* W-1: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$; Mw=870, n=47
W-2: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COOH}$; Mw=935, n=45
W-3: 極性基を含まないポリエチレン; Mw=1070
モノアノ系鉄錯体: 式 [III] において、 $X_1; X_2; Y_2; Y_4$ = 水素、
 $Y_1; Y_3$ = 塩素、n; n'; m; m' = 1、
 $A^+ = \text{NH}_4^+$

【0196】

(現像スリーブの製造)

原液-A

- ・グラファイト (昭和電工社製、UFG-10、黒鉛化度100%、長軸径5 μm 、厚さ0.5 μm 以下) 100重量部
- ・レゾール型フェノール樹脂 200重量部
- ・PMMA樹脂粒子 (ポジ帯電性、平均粒径2 μm) 15重量部

【0197】上記被膜用材料の混合物25重量部をブチルアルコール75重量部に加え、混合した後、直径200 μm のボールがメディア粒子として入っているボールミルにて10時間分散した。その後、64 meshのフルイを用い、ボールを分離し原液 (固形分25wt%)を得た。この原液を原液-Aとする。

*30

*【0198】原液-B

原液-Aにおける材料のうち、グラファイトをステアリン酸亜鉛とする以外は、原液-Aと同様にして原液 (固形分25wt%)を得た。この原液を原液-Bとする。

【0199】

原液-C

- ・グラファイト (昭和電工社製、UFG-10、長軸径5 μm) 100重量部
- ・エポキシ樹脂 100重量部
- ・球状アルミナ粒子 (ポジ帯電性、個数平均粒径0.3 μm 、真球度1.0) 6重量部

【0200】上記材料の混合物25重量部をノルマルプロピルアルコール75重量部に加え混合した後、直径1mmのスチールボールを充填したサンドミルにて分散を行い、分散後スチールボールを除いて原液 (固形分25wt%)を得た。この原液を原液-Cとする。

【0201】原液-D

原液-Aにおける材料のうち、PMMA樹脂粒子を除いた以外は、原液-Aと同様にして原液 (固形分25wt%)を得た。この原液を原液-Dとする。

【0202】原液-E

レゾール型フェノール樹脂25部をブチルアルコール75部に加え、混合した後、直径200 μm のボールがメディア粒子として入っているボールミルにて10時間分散した。その後、64 meshのフルイを用い、ボールを分離し原液 (固形分25wt%)を得た。この原液を

原液-Eとする。

【0203】スリーブの製造例-A

原液-Aにブチルアルコール25部を加え、塗工液とした (固形分20wt%)。この塗工液をディッピング法により、直径14mmのA1担持体基体 (アルミシリンダー・Ra=0.6 μm) 上に10 μm の被覆を形成させ、次いで熱風乾燥炉により150°C/30分間加熱し硬化させ現像スリーブAを調製した。

【0204】形成されたアルミ基体上の被膜層の表面粗さ (Ra) は、1.7 μm であった。

【0205】スリーブの製造例-B

製造例-Aにおいて原液-Aを原液-Bとする以外は、製造例-Aと同様にして現像スリーブBを調製した。

【0206】形成されたアルミ基体上の被膜層の表面粗さ (Ra) は、1.5 μm であった。

【0207】スリーブの製造例-C

原液-Cをそのまま、スプレー法により塗布し、紫外線により硬化させた以外、製造例-Aと同様に現像スリーブCを調製した。

【0208】形成されたアルミ基体上の被膜層の表面粗さ(Ra)は、2.5 μ mであった。

【0209】スリーブの製造例-D

製造例-Aにおいて原液-Aを原液-Dとする以外は、製造例-Aと同様にして現像スリーブDを調製した。

【0210】形成されたアルミ基体上の被膜層の表面粗さ(Ra)は、0.7 μ mであった。

【0211】スリーブの製造例-E

製造例-Aにおいて原液-Aを原液-Eとする以外は、製造例-Aと同様にして現像スリーブEを調製した。

【0212】形成されたアルミ基体上の被膜層の表面粗さ(Ra)は、0.6 μ mであった。

【0213】(評価)

プリントアウトテスト

常温常湿(25℃・60%RH)、高温高湿(32.5℃・90%RH)、低温低湿(10℃・15%RH)の各々の環境下で、市販のキヤノン製レーザービームプリンターLBP-A404Fを現像スリーブと感光体ドラムの周速比が120%となるように改造して用い、4枚(A4)/1分のプリント速度でプリントアウト試験を行った。また、EP-Pカートリッジの現像スリーブを現像スリーブ製造例A~Eのいずれか(表4に記載)に改造し、トナーは試験トナーと入れ替えた。トナー切りに際しては、カートリッジ上部のトナー容器部分の切り込みからトナーを補給することによってプリントアウト*

*試験を続けた。得られた画像を下記の項目について評価した。

【0214】①画像濃度

通常の複写機用普通紙(75g/m²)に12,000枚プリントアウト終了時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0215】②カブリ

リフレクトメーター(東京電色(株)製)により測定した転写紙の白色度と、ベタ白をプリント後の転写紙の白色度との比較からカブリを算出した。

【0216】③現像剤担持体の汚染の程度

高温高湿(32.5℃・90%RH)の環境下で5,000枚を画出した後に、現像剤担持体を目視で観察し、現像剤担持体上の汚れの程度により評価した。

【0217】◎:非常に良好(未発生)、○:良好(ほとんど発生せず)

△:実用可、×:実用不可

【0218】④帯電ローラーの汚染の程度

高温高湿(32.5℃・90%RH)の環境下で5,000枚を画出した後に、現像剤担持体を目視で観察し、現像剤担持体上の汚れの程度により評価した。

【0219】◎:非常に良好(未発生)、○:良好(ほとんど発生せず)

△:実用可、×:実用不可

【0220】以上の結果を表5にまとめる。

【0221】

【表5】

実施例及び比較例の評価一覧

	画像濃度						低温低湿カブリ	現像剤担持体の 汚れの程度	帯電ローラーの 汚れの程度
	常温常湿		高温高湿		低温低湿				
	初期	耐久終期	初期	耐久終期	初期	耐久終期			
実施例 1	1.51	1.44	1.45	1.37	1.49	1.48	1.4	◎	◎
実施例 2	1.43	1.36	1.40	1.29	1.48	1.33	1.9	○	○
実施例 3	1.38	1.32	1.37	1.29	1.41	1.36	2.7	○	◎
実施例 4	1.37	1.31	1.35	1.28	1.40	1.31	2.3	○	◎
実施例 5	1.39	1.31	1.35	1.27	1.38	1.34	1.8	◎	◎
比較例 1	1.01	0.88	0.97	0.81	1.05	1.00	3.5	×	△
比較例 2	1.05	0.85	0.89	0.81	1.03	0.99	3.0	×	×
比較例 3	1.10	0.80	1.02	0.71	1.06	0.80	4.1	×	×

【0222】

【発明の効果】本発明は、現像剤担持体・帯電ローラー汚染を生じやすいような環境やトナーの帯電量が落ちやすいような環境下においても、上述のような構成であるトナーを用いることによって、定着性、耐オフセット性、保存性に優れ、現像剤担持体や帯電ローラーの汚染

を減少させ、かつ、該現像剤担持体を用いることによってトナーへの帯電付与能力が安定するという効果が得られ、環境安定性に優れた高品質な画像を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる接触帯電工程を行う接触帯電装

置の一実施例を示した概略構成図である。

【符号の説明】

1 被帯電体（感光体ドラム）

1a ドラム基体

1b 有機光導電体（OPC）

* 2 帯電部材

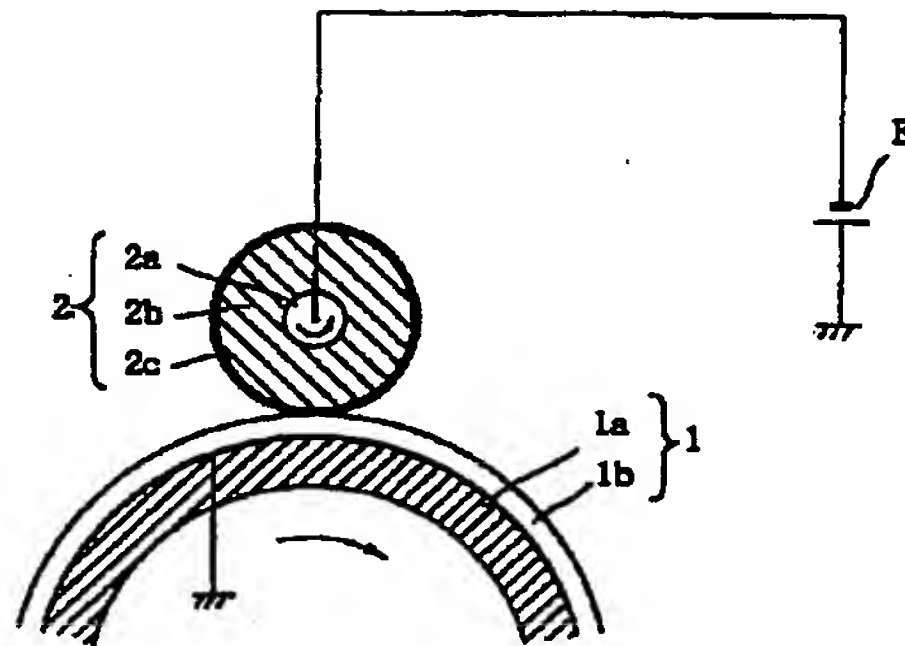
2a 金属芯金

2b 導電性ゴム層

E 電圧印加する電源部

*

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 4 6

3 6 5

(72)発明者 小川 吉寛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内